ORSAY
Série A
N° d'ordre :
1222

THESE

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Louis BOCQUET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DIFFUSION PAR LACUNES DANS LES ALLIAGES BINAIRES

Soutenue le 21 décembre 1973, devant la Commission d'Examen

MM.	P.	LACOMBE	Président
	Y.	ADDA	
	M.	GERL	Examinateurs
	J.	PHILIBERT	

ORSAY
Série A
N° d'ordre :
1222

THESE

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Louis BOCQUET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DIFFUSION PAR LACUNES DANS LES ALLIAGES BINAIRES

Soutenue le 21 décembre 1973, devant la Commission d'Examen

MM.	P.	LACOMBE	Président
	Y.	ADDA	
	M.	GERL	Examinateurs
	J.	PHILIBERT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier :

- Monsieur P. Lacombe qui a suivi mon travail de thèse et accepté de présider le jury.

- Monsieur Y. Adda qui a toujours manifesté beaucoup d'enthousiasme pour cette recherche et qui, par ses conseils et ses critiques, a souvent contribué à sa progression.

- Messieurs M. Gerl et J. Philibert qui se sont intéressés à cette étude et qui ont accepté de faire partie du jury.

Tout le personnel de la Section de Recherches de Métallurgie Physique qui a contribué à ce travail en particulier :

- Messieurs G. Brébec, N.V. Doan, Y. Limoge et G. Martin pour les nombreuses discussions dont ils m'ont fait profiter.

- Madame Bureau qui a assuré la frappe du mémoire avec beaucoup d'amabilité, de compétence et de patience.

- Messieurs M. Bendazzoli, J. Bévenot et M. Sapin qui n'ont jamais ménagé leur peine et m'ont apporté le secours de leur habileté et de leur bonne humeur.

- Madame Normand de la Section de Chimie Analytique Appliquée (CEN-FAR) qui a effectué l'analyse chimique des alliages.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548022_0016

P L A N

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE 3 ALLIAGES DILUES Cu-Fe, Ag-Zn, Ag-Cd

I - THEORIE ATOMIQUE DE LA DIFFUSION DANS L'ALLIAGE DILUE A-B 9

I.1 - Concentration de lacunes dans l'alliage dilué A-B
I.2 - Influence du soluté sur les fréquences de saut
I.3 - Calcul du coefficient de diffusion de A dans A-B
I.4 - Détermination des rapports W_4/W_0, W_3/W_1 - Système S_1
I.5 - Difficulté d'application du système S_1

II - ELECTROMIGRATION DANS L'ALLIAGE DILUE A-B 14

II.1 - Expression des flux J_A, J_B, J_ℓ sous champ électrique
II.2 - But et objet des mesures d'électromigration dans l'alliage dilué A-B
II.3 - Relation supplémentaire entre W_4/W_0, W_3/W_1, W_2/W_1 - Système S_2

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX 19

III.1 - Choix des systèmes métalliques
III.2 - Choix des méthodes expérimentales
III.3 - Techniques expérimentales
III.4 - Détermination du coefficient b_2 pour Cu-Fe, Ag-Cd
III.5 - Résultats des expériences d'électromigration
III.6 - Détermination des rapports W_4/W_0, W_3/W_1, W_2/W_1
III.7 - Comparaison des fréquences de saut calculées et mesurées

DEUXIEME PARTIE

INFLUENCE DES PAIRES D'ATOMES DE SOLUTE SUR L'AUTO-ET-L'HETERODIFFUSION

INTRODUCTION 37

I - CALCUL DU COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION AU DEUXIEME ORDRE EN C_B 38

I.1 - Introduction des groupements donnant lieu à des fréquences de saut W_{ij}
I.2 - Calcul des concentrations C_i des groupements introduits dans l'alliage
I.3 - Bilan des sauts solvant-lacune au voisinage des groupements
I.4 - Calcul des fréquences de saut
I.5 - Confrontation des résultats aux expériences

II - EFFET DU SOLUTE SUR L'HETERODIFFUSION 52

II.1 - Mise en évidence de l'effet
II.2 - Calcul de B
II.3 - Confrontation des résultats aux expériences

TROISIEME PARTIE

MODELE QUASICHIMIQUE DE DIFFUSION DANS LES ALLIAGES CONCENTRES

I - HYPOTHESES DE BASE ET LIMITES DU MODELE QUASICHIMIQUE 57

II - APPLICATION DE LA METHODE QUASICHIMIQUE A LA DIFFUSION 58

II.1 - Introduction des "atomes et lacunes entourés"
II.2 - Description des barrières de saut
II.3 - Calcul des fréquences moyennes de saut des atomes A et B dans l'alliage concentré

III - DETERMINATION DES ENERGIES DE PAIRES EN POSITION STABLE ET EN POSITION DE COL 62

III.1 - Alliage Au-Ag
III.2 - Alliages Au-Ni et Cu-Ni
III.3 - Utilisation du modèle quasichimique à l'étude de la corrélation
III.3.1 - Modèle d'alliage de Manning
III.3.2 - Modifications apportées par le modèle quasichimique au calcul de Manning

CONCLUSION 72

ANNEXE A 73
CALCUL DES FLUX J_A J_B J_ℓ DANS LE REPERE DU RESEAU

ANNEXE B 75
CALCUL DE L'EXPRESSION CINETIQUE DES COEFFICIENTS PHENOMENOLOGIQUES DE DIFFUSION L_{AA} L_{AB} L_{BB} DANS UN ALLIAGE DILUE $\underset{\sim}{A}$-B

ANNEXE C 83
CALCUL DE LA VITESSE D'ENTRAINEMENT DE A PAR RAPPORT AU REPERE DU RESEAU R DANS L'ALLIAGE A-B

ANNEXE D 85
CALCUL DU FLUX J_B^o DU TRACEUR B PAR RAPPORT AU REPERE FIXE R_o

ANNEXE E 87
RESOLUTION NUMERIQUE DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE $\nabla^2 V = K(E_F+V)^{3/2} - KE_F^{3/2}$ DANS L'ARGENT

ANNEXE F 95
CALCUL DES CONCENTRATIONS D'ATOMES ENTOURES DANS LE MODELE QUASICHIMIQUE

ANNEXE G 99
CALCUL DE LA CONCENTRATION DE LACUNES DANS LE MODELE QUASICHIMIQUE

BIBLIOGRAPHIE 101

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DIFFUSION PAR LACUNES DANS LES ALLIAGES BINAIRES

INTRODUCTION

Si la métallurgie emploie depuis longtemps des alliages très concentrés, la physique du solide n'a presque jamais dépassé le stade des alliages infiniment dilués. L'un des problèmes actuels est de trouver des méthodes d'approche permettant d'étendre la gamme de concentrations explorée par les modèles.

Il existe une théorie atomique de la diffusion dans les alliages dilués dont la teneur est inférieure ou égale à quelques pour cent. L'alliage dilué est décrit comme la dispersion dans un métal de base A d'atomes de soluté B sans interaction entre eux et au voisinage desquels le mouvement de la lacune n'est plus aléatoire. L'introduction de quatre fréquences de saut supplémentaires pour la lacune permet d'expliquer la variation linéaire du coefficient d'autodiffusion en fonction de la teneur en soluté que l'on observe expérimentalement.

La description de l'alliage non dilué est beaucoup plus complexe : les atomes de soluté vont progressivement se rapprocher les uns des autres et former des agrégats. Deux solutions sont alors possibles :

- On peut rendre plus complète la description donnée pour l'alliage dilué, en introduisant des configurations contenant deux, trois ... n atomes de soluté. Un calcul de thermodynamique statistique permet (théoriquement) de calculer, en fonction de la concentration croissante de l'alliage en B, le nombre de ces agrégats. Si l'on sait décrire leur influence sur les mouvements de la lacune à leur voisinage, au moyen de fréquences de saut appropriées, on pourra encore calculer le coefficient d'autodiffusion dans l'alliage qui s'exprimera au moyen d'un polynôme en C_B de degré deux, trois ... n, sous la forme :

$$D_{A^*}(C_B) = D_{A^*}(0)\, \varphi(C_B)$$

- On peut introduire des entités nouvelles qui permettent de décrire de façon continue le passage du métal pur à l'alliage dilué puis à l'alliage concentré et de relier au moyen d'un nombre réduit de paramètres le coefficient de diffusion macroscopique à des fréquences de saut locales dans l'alliage.

La présente étude reprend dans l'ordre ces trois points :

- Une première partie fera le point sur les renseignements que l'on peut tirer,

grâce à la théorie de Howard et Manning, sur trois systèmes expérimentaux dilués Cu-Fe, Ag-Zn, Ag-Cd. En nous appuyant sur des mesures classiques de coefficient de diffusion et sur des expériences d'électromigration, nous proposerons pour ces trois systèmes des valeurs pour les trois rapports de fréquence W_2/W_1, W_3/W_1, W_4/W_0.

- Une deuxième partie présentera un modèle incluant l'effet des paires d'atomes de soluté sur l'autodiffusion, et qui sera testé sur différents alliages à base d'argent. Ce modèle permettra également de donner une interprétation de la variation linéaire du coefficient d'hétérodiffusion du traceur B* en fonction de la concentration en B de l'alliage dilué A-B. Nous verrons que ce genre de modèles pose plus de problèmes qu'il n'en résoud, en particulier pour le calcul de l'entropie de configuration et le calcul du potentiel électrostatique autour d'une paire d'atomes de soluté.

- Une troisième partie proposera un modèle quasichimique de la diffusion dans les alliages concentrés. L'introduction d'énergies de paire en position stable et en position de col, et la description de l'alliage en "atomes et lacunes entourés" permettent de calculer l'énergie de formation de la lacune et les chaleurs d'activation pour la diffusion des traceurs A* et B* dans l'alliage concentré. Bien que ce modèle soit simpliste, il est assez fin pour prévoir l'existence de spectres de fréquences de saut pour les atomes A et B et la lacune. Se prêtant facilement aux expériences de simulation, il permet d'apporter des éléments nouveaux au problème de la corrélation dans les alliages concentrés.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE TROIS ALLIAGES DILUES Cu-Fe, Ag-Zn, Ag-Cd

I - THEORIE ATOMIQUE DE LA DIFFUSION DANS LES ALLIAGES DILUES

I.1 - Concentration de lacunes dans l'alliage dilué

Un alliage dilué contenant des lacunes est un mélange ternaire d'atomes de solvant A, d'atomes de soluté B, de lacunes L.

Lidiard [1] suppose que la concentration en B est suffisamment faible pour que la probabilité de trouver deux atomes B en proches voisins soit négligeable. Il suppose que l'énergie de formation de la lacune au voisinage d'un atome B vaut $g + \Delta g$, g représentant l'énergie de formation de la lacune loin du soluté, Δg l'énergie d'interaction entre la lacune et le soluté (attractive lorsque $\Delta g < 0$). Par hypothèse la portée de l'interaction ne dépassera pas la distance entre premiers voisins.

L'alliage est décrit comme un mélange à l'équilibre des espèces suivantes :

- N_A atomes A
- N_ℓ lacunes "libres" (dont les premiers voisins sont tous des atomes A)
- N_B (1-p) atomes B "isolés" (non appariés avec une lacune)
- p N_B paires B-L (B et L étant proches voisins).

Un calcul classique d'entropie de configuration permet de déterminer les valeurs de p et N_ℓ qui minimisent l'enthalpie libre de l'alliage

$$p = 12 \exp - (g+\Delta g)/kT$$

$$N_\ell = (N_A+pN_b-11N_B(1-p) + N_\ell)\exp -g/kT$$

p étant en général très faible devant 1, la deuxième relation s'écrit :

$$C_\ell = (1-12C_B)\ C_\ell(0) \qquad (1)$$

où $$C_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j}$$

$C_\ell(0)$ est la concentration de lacunes dans le solvant A pur et vaut exp-g/kT.

Remarquons que le nombre des lacunes libres N_ℓ est celui correspondant au métal A pur, débarassé des sphères d'influence S (12 premiers voisins) des atomes B (figure 1). Sur un site éloigné de tout atome B, la probabilité d'avoir une lacune sera donc $C_\ell(0)$.

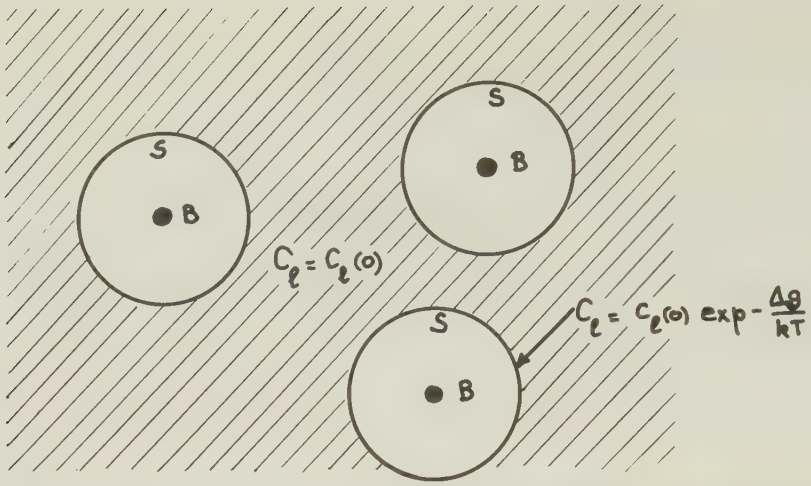


Figure 1 - Atomes de soluté et leurs sphères d'influence dans un alliage dilué

I.2 - Influence du soluté sur les fréquences de saut de la lacune L

La fréquence de saut de la lacune dans le solvant pur ne dépend pas de sa position et vaut W_0.

Dans l'alliage dilué par hypothèse, les domaines où la fréquence de saut de la lacune est différente de W_0 sont limités aux sphères d'influence S des atomes de soluté B. Il suffit d'introduire quatre nouvelles fréquences de saut pour décrire le mouvement de la lacune dans ces zones perturbées (figure 2).

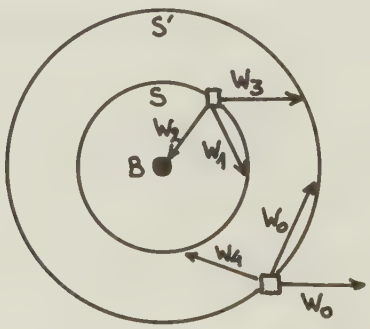


Figure 2 - Fréquences de saut de la lacune au voisinage d'un atome de soluté

- W_2 est la fréquence d'échange B ⇄ L
- W_1 est la fréquence d'échange A ⇄ L non dissociative de la paire B-L
- W_3 est la fréquence d'échange A ⇄ L dissociative de la paire B-L
- W_4 est la fréquence d'échange A ⇄ L réassociative de la paire B-L

Les fréquences W_3 et W_4 ne sont pas indépendantes. En effet, l'alliage étant à l'équilibre, le nombre moyen de paires B-L, est constant, ceci impose que toutes les paires B-L qui se dissocient soient compensées par un nombre égal de paires B-L qui se réassocient, soit :

$$pN_B \cdot 7W_3 = N_B(1-p)\ C_\ell(0)\ 84\ W_A$$

En négligeant p devant 1 il vient :

$$\frac{W_4}{W_3} = \exp - \Delta g/kT \qquad (2)$$

I.3 - Calcul du coefficient de diffusion du traceur A* dans l'alliage dilué A-B

Soit : s la longueur du saut

$\Gamma_{A*}(C_B)$ la fréquence totale de saut d'un atome A dans les 12 directions

$f_{A*}(C_B)$ le facteur de corrélation pour la diffusion de A dans l'alliage A-B

$D_{A*}(C_B)$ le coefficient de diffusion de A* dans l'alliage A-B.

On a :

$$D_{A*}(C_B) = \frac{s^2}{6} f_{A*}(C_B)\ \Gamma_{A*}(C_B) \qquad (3)$$

$\Gamma_{A*}(C_B)$ représente par définition le nombre total de sauts que fait un atome A* en une seconde, c'est aussi le nombre de sauts que fait un atome A non marqué pendant le même intervalle de temps puisque A et A* ont les mêmes fréquences de saut.

S étant l'ensemble des 12 sites voisins de B, on désigne par S' l'ensemble des 42 sites que l'on peut atteindre de S en un saut (figure 2). Le nombre total des échanges A $\rightleftarrows$ L par seconde se calcule en faisant la somme des contributions suivantes :

échanges A $\rightleftarrows$ L, L appartenant à S - Le nombre de ces échanges sera $\gamma_1 = p\ N_B\ (4W_1+7W_3)$

échanges réassociatifs A $\rightleftarrows$ L, L appartenant à S' - Le nombre de ces échanges sera $\gamma_2 = N_B(1-p)84.C_\ell(0)W_4$

échanges non réassociatifs A $\rightleftarrows$ L, appartenant à S' - Le nombre de ces échanges sera $\gamma_3 = N_B(1-p)420C_\ell(0)W_0$

échanges A $\rightleftarrows$ L, L n'appartenant ni à S ni à S' - Le nombre de ces échanges sera $\gamma_4 = N_S.C_\ell(0)(1-54\ C_B).12W_0$.

Γ_{A*} s'obtient en divisant le nombre total d'échanges par le nombre d'atomes A, soit :

$$\Gamma_{A*} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4}{N_S(1-C_B)} = 12\ W_0\ C_\ell(0)\ (1+b_1C_B)$$

où

$$b_1 = -\ 18 + \frac{4\ W_1 + 14\ W_3}{W_0}\frac{W_4}{W_3}$$

A ce niveau du calcul, on peut comme Lidiard [1], faire l'approximation que le facteur de corrélation $f_{A*}(C_B)$ est peu différent de celui de l'autodiffusion f_o, on obtient alors au premier ordre en C_B :

$$D_{A*}(C_B) = D_{A*}(0)\ (1+b_1.C_B) \qquad (4)$$

Remarque : Ce modèle d'alliage permet l'évaluation du coefficient d'hétérodiffusion de B* dans A pur. On trouve :

$$D_{B*}(0) = 2\ s^2\ W_2\ f_{B*}C_\ell(0)\ \frac{W_4}{W_3} \qquad (5)$$

où f_{B*} est le facteur de corrélation pour l'hétérodiffusion de B* dans A et vaut :

$$\frac{W_1 + 7/2\ W_3}{W_1 + W_2 + 7/2\ W_3}$$

on en tire une relation permettant, dans l'approximation de Lidiard, de calculer f_{B*} lorsqu'on connaît expérimentalement b_1 et $D_{B*}(0)/D_{A*}(0)$:

$$f_{B*} = 1 - \frac{4\ f_o}{b_1 + 18} \frac{D_{B*}(0)}{D_{A*}(0)} \qquad (6)$$

On peut également, comme Howard et Manning [2], calculer explicitement la variation de f_{A*} avec la concentration en soluté. Il faut conformément à la méthode générale de Howard [3], distinguer les types de sauts du traceur A* selon sa position relative par rapport à l'atome de soluté B et à la lacune L. Howard et Manning trouvent 13 types de sauts différents, chacun associé à un facteur de corrélation partiel f_α et à une probabilité a priori C_α. Les types de sauts et les C_α sont recensés dans le tableau I.

Tableau I

Types de saut α et leur probabilité a priori C_α (A* est en 0,0,0 L est en 1,1,0).

Type	Position de l'atome B	$C_\alpha\ \gamma$
0	non premier voisin de A* ou L	$C_\ell(0)\ (1-18\ C_B)W_0$
1	(1,0,1)	$C_pW_1/6$
2	(0,1,1)	$C_pW_1/6$
3	(2,0,0)	$C_pW_3/12$
4	(2,1,1)	$C_pW_3/6$
5	(2,2,0)	$C_pW_3/12$
6	(1,2,1)	$C_pW_3/6$
7	(0,2,0)	$C_pW_3/12$
8	(1,-1,0)	$C_pW_3/12$
9	(0,-1,1)	$C_pW_3/6$
10	(-1,-1,0)	$C_pW_3/12$
11	(-1,0,1)	$C_pW_3/6$
12	(-1,1,0)	$C_pW_3/12$

$$\gamma = C_\ell(0)\ (1-18C_B) + C_p/3\ (W_1+7/2W_3)$$

$$C_p = 12\ C_B\ C_\ell(0)\ W_4/W_3$$

Par définition $f_{A*}(C_B) = \sum_{\alpha=0}^{12} C_\alpha f_\alpha$

Les f_α sont calculés numériquement en fonction des trois rapports W_2/W_1, W_3/W_1, W_4/W_0.
On trouve ainsi [2][4] :

$$f_{A*} = f_o \frac{1 + b_2 C_B}{1 + b_1 C_B} \qquad (7)$$

où :

$$b_2 = -18 + \frac{4 X_1 W_1 + 14 X_2 W_3}{f_o W_0} \frac{W_4}{W_3} \qquad (8)$$

$$X_1 = 1/2 \ (f_1+f_2)$$

$$X_2 = 1/14 \ (f_3+2f_4+f_5+2f_6+f_7+f_8+2f_9+f_{10}+2f_{11}+f_{12})$$

En reportant cette expression de f_{A*} dans la relation (4) on trouve :

$$D_{A*}(C_B) = D_{A*}(0) \ (1+b_2 C_B) \qquad (9)$$

Remarque : On retrouve bien l'expression (4) de Lidiard lorsque tous les facteurs de corrélation partiels f_α sont égaux à f_o.

On constate d'autre part que b_2 est identiquement nul lorsque $W_1 = W_2 = W_3 = W_4 = W_0$.

I.4 - Détermination des trois rapports W_2/W_1, W_3/W_1, W_4/W_0 - Système S_1

Une expression exacte du facteur de corrélation f_{B*} a été calculée par Manning [5] en introduisant la fréquence effective de dissociation FW_3. F est une fonction du seul paramètre W_4/W_0. D'où :

$$f_{B*} = \frac{W_1 + 7/2 \ F \ W_3}{W_1 + W_2 + 7/2 \ F \ W_3}$$

Il est maintenant facile de voir que les trois quantités $D_{B*}(0)/D_{A*}(0)$, f_{B*}, b_2 peuvent s'exprimer uniquement en fonction de W_2/W_1, W_3/W_1, W_4/W_0. Le système d'équations ainsi obtenu sera appelé S_1. La détermination expérimentale des trois membres de gauche à une température donnée permet de calculer un triplet (W_2/W_1, W_3/W_1, W_4/W_0) cohérent avec l'expérience.

$$(S_1) \quad \begin{cases} D_{B*}(0)/D_{A*}(0) = \dfrac{f_{B*}}{f_o} \dfrac{W_2}{W_1} \dfrac{W_1}{W_3} \dfrac{W_4}{W_0} \\ f_{B*} = \dfrac{1+7/2 \ FW_3/W_1}{1+W_2/W_1 + 7/2 \ FW_3/W_1} \\ b_2 = -18 + \left(4 \dfrac{X_1}{f_o} \dfrac{W_1}{W_3} + 14 \dfrac{X_2}{f_o}\right) \dfrac{W_4}{W_0} \end{cases}$$

Ce sont les informations les plus fines que la théorie des alliages dilués est actuellement capable de donner. Les seuls alliages disposant d'un ensemble complet de mesures sont au nombre de trois : Ag-Zn [6], Cu-Zn [7], Cu-Fe [8].

Remarque ; il n'existe par contre aucune relation de ce type concernant le rapport W_4/W_3 : c'est pourtant le seul paramètre qui puisse renseigner sur la grandeur et le signe de l'interaction soluté-lacune.

I.5 - Difficulté d'application du système S_1

L'application du système S_1 aux résultats expérimentaux se heurte à deux difficultés, l'une de principe, l'autre d'expérience.

Le facteur de corrélation f_{B*} n'est pas mesuré directement.

Si m^{α}_{B*}, m^{β}_{B*}, D^{α}_{B*}, D^{β}_{B*} sont les masses et les coefficients de diffusion des deux isotopes α et β de B*, l'expérience d'effet isotopique donne la valeur [9]

$$E_{B*} = \frac{D^{\alpha}_{B*}/D^{\beta}_{B*} - 1}{\sqrt{m^{\beta}_{B*}/m^{\alpha}_{B*}} - 1} = f_{B*}\ \Delta K_{B*}$$

Le facteur ΔK_{B*} est la fraction, portée par l'atome qui diffuse, de l'énergie cinétique du saut contenue dans le mode propre du cristal qui donne lieu à ce saut. Pour pouvoir en déduire f_{B*}, il faut connaître ΔK_{B*}. On fait l'hypothèse que ΔK_{B*} est égal à ΔK_{A*}, où ΔK_{A*} est le facteur ΔK relatif à l'autodiffusion (Dans ce cas on sait en effet que le facteur de corrélation vaut $f_{A*} = 0{,}781$, ce qui permet le calcul de ΔK_{A*}). On admet généralement que cette hypothèse est valable lorsque le traceur a une masse voisine de celle du solvant, dans tous les autres cas, elle est hasardeuse. La difficulté d'ordre expérimental provient du fait que l'effet isotopique exige l'emploi de deux isotopes radioactifs du même traceur. Il existe de nombreux cas où ces deux isotopes sont mal commodes ou tout simplement inexistants.

Pour s'affranchir de cette contrainte, il faut disposer d'une relation supplémentaire entre les 3 rapports de fréquence cherchés, ne faisant pas intervenir ΔK_{B*}. Doan [4] a montré que des mesures d'électromigration dans des alliages dilués fournissaient une telle relation. Nous exposons ce point en détail dans le paragraphe II.

II - ELECTROMIGRATION DANS LES ALLIAGES DILUES A-B

Les équations phénomènologiques exprimant les flux J_A, J_B, J_ℓ sont écrites dans le repère R lié au réseau. On démontre [10] que ce repère se déplace par rapport au repère R_o du laboratoire (matérialisé par une extrémité de l'échantillon) à la vitesse atomique moyenne définie par :

$$V(C_B) = (n_\ell\ V_\ell + \sum_i n_i\ V_i)/n_S \qquad (10)$$

où :

$n_S = n_\ell + \sum_i n_i$ est le nombre total de sites, supposé constant, par unité de volume.

n_ℓ , n_i les nombres de lacunes et des atomes d'espèce i par unité de volume.
V_ℓ , V_i les vitesses moyennes des lacunes et des espèces i par rapport à R_o.

Dans ce repère : $J_A + J_B + J_\ell = 0$

II.1 - Expression des flux J_A, J_B, J_ℓ sous champ électrique

Si l'alliage est homogène et si les lacunes sont à l'équilibre thermodynamique, on montre (annexe A) que l'expression des flux se réduit à :

$$J_A = \frac{eE}{T} [Z_A^* L_{AA} + Z_B^* L_{AB}]$$

$$J_B = \frac{eE}{T} [Z_A^* L_{BA} + Z_B^* L_{BB}] \qquad (11)$$

$$J_\ell = - (J_A + J_B) = n_S V(C_B)$$

où Z_A^* et Z_B^* sont les valences efficaces des atomes A et B, E le champ électrique, nous supposons que Z_A^* et Z_B^* sont indépendants de la teneur en soluté B et qu'elles sont égales à celles déterminées dans le métal A pur.

D'autre part on peut exprimer L_{AA}, L_{AB}, L_{BB} en fonction des coefficients de diffusion des traceurs A*et B*dans le métal A pur et en fonction des rapports de fréquence W_4/W_0, W_3/W_1, W_2/W_1 (Annexe B).

II.2 - But et objet des mesures d'électromigration dans les alliages dilués A-B

Le but de ces mesures est de mettre en évidence un effet d'alliage, c'est-à-dire une variation, en fonction de la teneur en soluté B, d'une grandeur à choisir.

La méthode utilisée consiste à prendre en sandwich entre deux échantillons d'alliage A-B, une couche mince de traceur A* ; après traitement de diffusion sous champ électrique de durée Δt, on mesure la distance ΔX_m entre le maximum de la gaussienne du traceur A* et l'interface de soudure. On admet dans ces expériences que l'interface se déplace avec le réseau cristallin, la mesure se fait dans la partie médiane de l'échantillon, où la redistribution du soluté due au champ électrique est négligeable [15]. Cette dernière condition permet d'assurer que ∇n_B est nul dans la partie médiane de l'échantillon.

La vitesse $V_m = \Delta X_m / \Delta t$ mesurée représente donc la vitesse d'entraînement de A* (qui est aussi celle de A) due au champ électrique E dans l'alliage homogène A-B, par rapport au repère mobile R lié au réseau. Elle sera appelée désormais V_m^{A*}.

La grandeur choisie pour la mesure est donc V_m^{A*}, et il est facile de démontrer qu'elle est fonction linéaire de C_B. En effet, l'équation générale donnant J_A dans le repère R (Annexe C) se compose :

- d'un terme d'étalement indépendant de E et égal à $-D_{A*}(C_B) \frac{\partial n_{A*}}{\partial x}$

- d'un terme d'entraînement $n_{A^*} V_m^{A^*}(C_B) = \frac{eE}{T} [Z_A^*(L_{A^*A} + L_{A^*A^*}) + Z_B^* L_{A^*B}]$

$$V_m^{A^*}(C_B) = \frac{eE}{T} \left[Z_A^* \frac{L_{AA^*} + L_{A^*A^*}}{n_{A^*}} + Z_B^* \frac{L_{A^*B}}{n_{A^*}} \right]$$

$$= \frac{eE}{T} \left[Z_A^* \frac{L_{AA} + L_{AA^*}}{n_A} + Z_B^* \frac{L_{AB}}{n_A} \right]$$

Comme la concentration de traceur A* est très faible, on peut négliger L_{AA^*} devant L_{AA}. On connaît enfin l'expression de L_{AA} et L_{AB} en fonction de C_B.

D'où : $$V_m^{A^*}(C_B) = V_m^{A^*}(0) \ (1+b_4 \ C_B)$$

où :

$$\begin{cases} V_m^{A^*}(0) = \dfrac{Z_A^* \ eE}{kT} \dfrac{D_{A^*}(0)}{f_o} & \text{vitesse d'entraînement de A* par rapport à R dans A pur} \\ b_4 = b_3 + 1 + f_o \dfrac{Z_B^*}{Z_A^*} \dfrac{D_{B^*}(0)}{D_{A^*}(0)} \dfrac{L_{AB}}{L_{BB}} & \\ b_3 = -19 + \dfrac{4W_1 + 14W_3}{W_o} \dfrac{W_4}{W_3} & \\ \quad - \dfrac{7W_3(1-F)(W_4-W_0)^2(7W_3+2W_1+2W_2)+W_4^2(3W_3-2W_1)^2+14W_3W_4(1-F)(3W_3-2W_1)(W_0-W_4)}{(W_1+W_2+7/2\ FW_3)\ W_0W_3W_4} & \end{cases} \quad (15)$$

On constate sur cette formule que b_4 est identiquement nul lorsque $W_i = W_0$, ce qui est une condition essentielle pour la cohérence du calcul.

Les quantités déterminées expérimentalement sont $D_{A^*}(0)$, $D_{B^*}(0)$, Z_A^*, $Z_B^{**} = Z_B^* + Z_A^* \frac{L_{AB}}{L_{BB}}$; on peut sans difficulté injecter Z_B^{**} dans la relation exprimant b_4.

Remarque sur les vitesses relatives du repère E et du traceur en champ électrique : Doan [4] a calculé la variation de la vitesse du réseau en fonction de la concentration C_B, en pensant qu'il était possible de la mesurer par la méthode du traceur dans l'alliage dilué, en fait nous venons de voir que la vitesse mesurée n'est pas celle du réseau mais celle de A* (ou de A) par rapport au réseau. Afin d'éclaircir ce point, nous passons en revue les différentes expériences d'électromigration.

Autodiffusion de A* dans A pur :

La vitesse du réseau est :

$$V_{(0)} = - \frac{J_A + J_{A^*}}{n_S} = - \frac{Z_A^* \ eE}{T} \frac{L_{A^*A^*}}{n_{A^*}} \left| 1 + \frac{L_{AA^*}}{L_{A^*A^*}} \right|$$

En négligeant $\frac{L_{AA^*}}{n_A}$ devant $\frac{L_{A^*A^*}}{n_{A^*}}$ on a :

$$D_{A^*}(0) = k\left[\frac{L_{A^*A^*}}{n_{A^*}} - \frac{L_{AA^*}}{n_A}\right] \simeq k\,\frac{L_{A^*A^*}}{n_{A^*}}$$

D'autre part $$1 + \frac{L_{AA^*}}{L_{A^*A^*}} = \frac{1}{f_o}$$

d'où : $$V_{(0)} = -\frac{Z_A^* eE}{kT}\,\frac{D_{A^*}(0)}{f_o} = -V_m^{A^*}(0)$$

La vitesse d'entraînement de A* par rapport au repère R est donc l'opposée de la vitesse de R par rapport au repère fixe R_o. Ceci explique que la vitesse d'entraînement de A* par rapport à R_o soit nulle.
Pour la méthode expérimentale choisie, l'autodiffusion est le seul cas où la mesure du déplacement du traceur par rapport à l'interface permet de connaître la vitesse $V_{(0)}$ du réseau, c'est-à-dire le flux de lacunes.

Hétérodiffusion de B* dans A pur :

Le calcul direct de J_B^o, flux de B* dans le repère R_o, fait apparaître un terme d'entraînement proportionnel à la différence des valences efficaces de A et B et qui s'écrit (Annexe D) :

$$n_{B^*}\,\frac{eE}{kT}\,D_{B^*}(0)\,(Z_B^* - Z_A^*)$$

Dans ce cas la vitesse d'entraînement de B* par rapport à R_o n'est pas nulle.

Auto et hétérodiffusion dans l'alliage A-B :

Dans ces deux cas, la vitesse du réseau par rapport à R_o, soit :

$$V(C_B) = -\frac{J_A + J_B}{n_S}$$

est toujours différente des vitesses d'entraînement de A et B par rapport à R soit :

$$V_m^A(C_B) = \frac{J_A}{n_A}$$

$$V_m^B(C_B) = \frac{J_B}{n_B}$$

Z_B^* étant plus grande que Z_A^*, on peut penser que la mesure de $V_m^B(C_B)$ est plus sensible à l'effet d'alliage que $V_m^A(C_B)$

$$V_m^B(C_B) = \frac{eE}{T}\,\frac{Z_A^* L_{AB} + Z_B^* L_{BB}}{n_B}$$

Le calcul a montré (Annexe B) que L_{AB} était proportionnel à n_B et que $L_{BB} = n_B D_B^*(0)/k$.

Contrairement à V_m^A, V_m^B sera indépendant de la concentration en soluté. L'ensemble de ces conclusions est schématisé sur la figure 3.

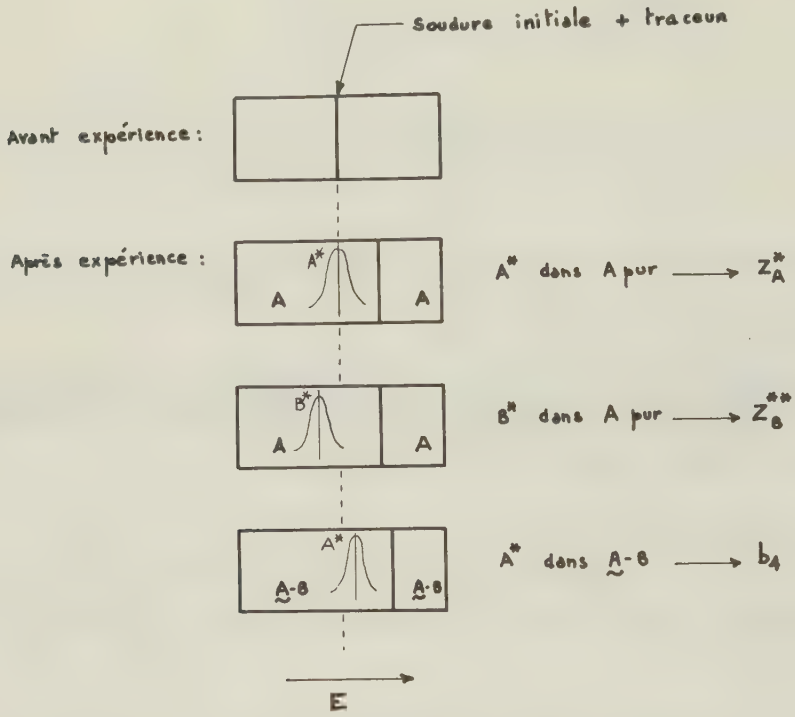


Figure 3 - Résultat des expériences d'électromigration

II.3 - Relation supplémentaire entre W_2/W_1, W_3/W_1, W_4/W_0 - Système S_2

En remplaçant la deuxième équation du système S_1 par l'expression obtenue pour le coefficient b_4, on obtient un deuxième système de trois équations à trois inconnues S_2.

$$(S_2) \quad \begin{cases} \dfrac{D_B^*(0)}{D_A^*(0)} = \dfrac{W_2}{W_1}\dfrac{W_1}{W_3}\dfrac{W_4}{W_0}\dfrac{1}{f_o}\dfrac{1 + 7/2\ F\ W_3/W_1}{1 + W_2/W_1 + 7/2\ F\ W_3/W_1} \\ b_2 = -18 + \left(4\dfrac{X_1}{f_o}\dfrac{W_1}{W_3} + 14\dfrac{X_2}{f_o}\right)\dfrac{W_4}{W_0} \\ b_4 = b_3 + 1 + f_o\dfrac{Z_B^*}{Z_A^*}\dfrac{D_B^*(0)}{D_A^*(0)}\dfrac{L_{AB}}{L_{BB}} \end{cases}$$

Le système S_2 sera utilisé pour les alliages ne disposant pas d'une mesure de f_B^*.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1 - Choix des systèmes métalliques

Nous avons choisi trois systèmes expérimentaux susceptibles de livrer les valeurs des trois rapports de fréquence W_2/W_1, W_3/W_1, W_4/W_0 par l'intermédiaire des systèmes d'équations S_1 ou (et) S_2.

Systèmes S_1 = Cu-Fe

Les mesures du rapport $D_{B*}(0)/D_{A*}(0)$ et de f_{B*} étaient faites par Mullen [16]. Il restait à mesurer le coefficient b_2 [8].

Systèmes S_1 et S_2 = Ag-Zn

Les trois rapports de fréquence ont déjà été déterminés par Rothman et Peterson [6] au moyen du système d'équations S_1. Nous avons soumis cet alliage à des mesures d'électromigration à 880°C, afin de vérifier si le système S_2 donnait les mêmes valeurs des rapports de fréquence que le système S_1.

Système S_2 = Ag-Cd

Les mesures du rapport $D_{B*}(0)/D_{A*}(0)$ et du coefficient b_2 étaient faites par Schoen [17], mais sa mesure de f_{B*} était incompatible avec les deux valeurs de $D_{B*}(0)/D_{A*}(0)$ et b_2, dans le cadre de la théorie de Lidiard. Nous avons remplacé cette mesure d'effet isotopique par des mesures d'électromigration dans l'argent pur et dans les alliages dilués Ag-Cd à 880°C. Nous avons également refait la mesure de b_2 à cette température.

III.2 - Choix des méthodes expérimentales

Les mesures de coefficients de diffusion en l'absence de champ électrique ont utilisé la méthode de la couche mince. Le traceur est déposé soit par évaporation sous vide d'un copeau actif (^{64}Cu), soit par électrolyse d'une solution active (^{65}Zn, ^{110}Ag).

Les expériences d'électromigration consistent à faire passer dans l'échantillon un fort courant électrique continu. L'apport de chaleur se fait par effet Joule. Le traceur est déposé en couche mince et pris en sandwich entre deux échantillons d'argent pur ou d'alliage dilué. Ce type de méthode donne une précision maximale si l'on opère à température élevée et à forte densité de courant. Nous avons choisi la température de 880°C pour les alliages Ag-Zn, afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux obtenus par Rothman et Peterson à la même température. Le dispositif expérimental a été décrit en détail par Doan [11]; nous l'avons représenté à la figure 4.

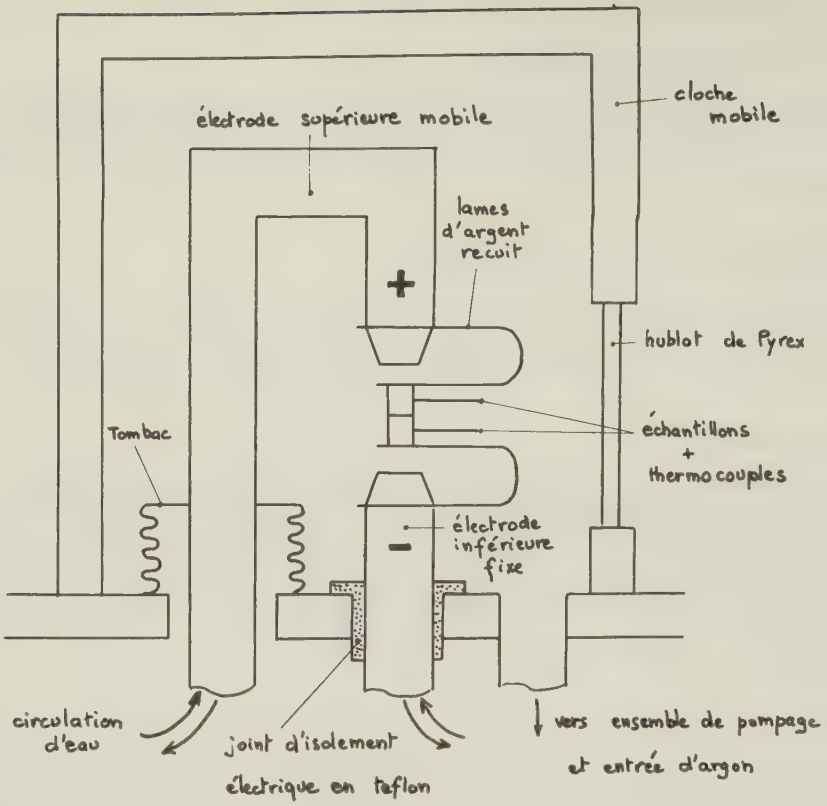


Figure 4 - Dispositif expérimental servant à l'étude de l'électromigration

III.3 - Techniques expérimentales

III.3.1 - Préparation des échantillons

Les expériences d'autodiffusion dans les alliages dilués consistent à déterminer $D_A^*(C_B)$ en fonction de la teneur C_B en soluté B. L'effet mesuré n'étant que de quelques pour cent, il s'agit de minimiser les erreurs possibles : pour éliminer la cause d'erreur la plus importante (la détermination de la température) nous traitons simultanément, et de la même façon, un échantillon de métal pur et un échantillon d'alliage dilué : ils subissent ainsi le même recuit sous vide avant dépôt du traceur, le même traitement thermique. C'est pourquoi il a fallu préparer des échantillons de métal pur et des échantillons d'alliage.

. Les échantillons de Cu pur et de Cu-Fe sont préparés à partir de cuivre Asarco (teneur en impuretés inférieure à 15 ppm) et de fer Johnson-Matthey. Ils sont tirés sous vide secondaire dans des creusets de graphite spectrographiquement pur, placés dans un four à haute fréquence. Ils sont découpés à l'électro-érosion et ont alors la forme de cylindres de 10 mm de diamètre et 12 mm de hauteur. Ils sont polis sur des papiers abrasifs très fins, puis polis électrolytiquement (bain contenant 100 cm^3 H_3PO_4, 40 cm^3 d'éther monobytilique de l'éthylène glycol, 40 cm^3 d'alcool éthylique, 2 cm^3 d'eau). Ils sont recuits 24 heures à 1 000°C sous argon U juste avant le dépôt du traceur. Le traceur radioactif ^{64}Cu est obtenu par irradiation en pile d'un copeau de cuivre Asarco, ce copeau est évaporé sous vide meilleur que 10^{-5} Torr sur l'échantillon d'alliage et de cuivre pur.

. Les échantillons d'Ag sont directement tournés dans un barreau d'argent Johnson-Matthey (teneur en impuretés inférieure à 50 ppm). Les alliages Ag-Zn et Ag-Cd sont préparés par fusion sous argon purifié dans une ampoule de silice. Ils sont ensuite tournés commes les échantillons d'argent pur à un diamètre de 7 mm.

Les échantillons servant aux expériences de champ électrique sont élaborés de la même façon, mais ont des diamètres plus faibles variant de 5,5 mm à 7 mm. Ils sont percés, sur le côté, d'un trou de 0,6 mm de diamètre permettant d'y loger un thermocouple "thermocoax" chromel-alumel.

Les traceurs radioactifs ^{65}Zn et ^{110}Ag sont livrés sous forme de chlorure. Le chlorure est évaporé puis délayé dans un mélange de cyanure de potassium et de potasse. Cette solution est électrolysée sous faible densité de courant (4 mA/cm^2). Dans tous les cas, la teneur des alliages a été déterminée par absorption atomique dans la zone de diffusion (les dosages ont été réalisés par le S.E.A. du CEN-FAR).

Dans le cas des alliages Cu-Fe présentant un léger gradient de concentration en soluté, nous avons indiqué la teneur moyenne en soluté dans cette zone, et les teneurs C_1 et C_2 déterminées aux profondeurs de 50µ et 450µ par rapport à la surface de dépôt du traceur.

III.3.2 - Traitement de diffusion

. Les échantillons de métal pur et d'alliage sont placés, faces actives en regard, dans une ampoule de silice scellée sous argon purifié. L'ampoule est placée dans un four Adamel à l'intérieur d'un machon en acier réfractaire homogénéisant la température, celle-ci est enregistrée en continu à l'aide d'un thermocouple "thermocoax" Pt-Pt(Rh) préalablement étalonné et attaché sur l'ampoule de silice. La régulation maintient la température à ± 2°C près. L'enregistrement permet de faire la correction de montée en température.

. Les soudures des échantillons de champ électrique, entre eux et avec les électrodes d'argent sont réalisées simultanément sous vide par légère pression et avec une intensité permettant d'atteindre 880°C. Cette pression est exercée, soit en abaissant l'électrode mobile (+), soit avec une petite presse en acier. Le temps de soudure qui ne dépasse jamais une heure est totalement négligeable devant la durée du traitement (15 à 45 jours). Une fois la soudure faite, on remonte l'électrode mobile (+) ou l'on enlève la presse. L'enceinte est ensuite remplie d'argon purifié ou d'un mélange argon purifié-hélium, sous une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique.

Le thermocouple supérieur sert à la régulation en température. Mise à part une durée transitoire d'une journée (temps de chauffage de l'appareil...) la température pendant le reste du traitement est maintenue à son point de consigne à ± 2°C près. Le thermocouple inférieur sert à mesurer le gradient de température dans l'échantillon : il ne dépasse jamais 20°C, ce qui permet d'affirmer que le thermotransport est tout à fait négligeable dans nos expériences. L'intensité parcourant l'échantillon est enregistrée en continu, l'indication de l'ampèremètre donne l'intensité à ± 20 A près.

III.3.3 - Découpe et comptage

Après traitement de diffusion, les échantillons sont dévoilés en rotule pour amener la face de dépôt perpendiculairement à l'axe du tour [18]: ils sont ensuite réduits en diamètre d'au moins 1 mm pour éliminer les effets de bords.

Les échantillons de métal pur et d'alliage sont découpés au tour en vingtaine de passes de 25 μ d'épaisseur environ, les épaisseurs exactes sont déterminées par pesée des copeaux avec une balance dont la sensibilité est de 10 μg. Les copeaux sont dissous dans un volume constant d'acide nitrique dilué pour assurer une géométrie de comptage identique. L'activité du traceur est mesurée dans un scintillateur à puits avec un spectromètre γ à 400 canaux, équipé d'une correction automatique de temps mort. Un stabilisateur de zéro d'énergie et de pic sont utilisés pour tous les comptages. Pour un traceur de courte durée comme ^{64}Cu, la correction de décroissance est nécessaire pour ramener tous les comptages au temps zéro : un échantillon témoin de ^{65}Zn (T = 250 jours) présentant la même raie d'annihilation à 0,511 MeV est périodiquement repassé pendant les comptages, pour s'assurer de la stabilité de ceux-ci. Dans le cas des longues périodes (^{65}Zn, ^{110}Ag), l'une des passes est choisie comme témoin, la durée du comptage restant faible devant la période, aucune correction de décroissance n'est nécessaire. Un minimum de 30 000 coups en 30 minutes est compté pour les copeaux de plus faible activité (soit plus de 10 fois le bruit de fond).

Les échantillons de champ électrique subissent un traitement comparable, l'interface initial de soudure entre les deux parties de l'échantillon est révélé par attaque chimique dans un bain d'ammoniaque et d'eau oxygénée : le dévoilage en rotule consiste alors à rendre cet interface perpendiculaire à l'axe du tour. A l'aide d'un microscope monté sur le banc du tour, on relève par rapport à une extrémité dressée de l'échantillon la position X_I de l'interface de soudure. Suivant l'état de celui-ci après le recuit, cette détermination est plus ou moins précise : dans les cas les meilleurs, on localise l'interface à ± 10μ près, dans les cas les plus défavorables à ± 30μ près. C'est cette incertitude sur l'emplacement de l'interface qui causera la plus grande erreur sur la valeur de la valence efficace (voir plus loin). L'échantillon est ensuite découpé autour en une centaine de passes de 50 μ d'épaisseur. Les pesées des copeaux et la mesure de leur activité se fait comme précédemment. Les passes les moins actives sont comptées jusqu'à 50 000 coups minimum (soit plus de deux fois le bruit de fond).

III.4 - Détermination du coefficient b_2 pour Cu-Fe, Ag-Cd

Le coefficient de diffusion est déterminé par un programme des moindres carrés. L'erreur sur le coefficient de diffusion due au dépouillement est prise égale à deux fois l'écart type et ne dépasse jamais 1 %. Nous avons toujours observé, quel que soit l'échantillon et quel que soit le gradient de concentration en soluté, des courbes de pénétration gaussiennes (figures 5,6,7).

Pour connaître l'incertitude sur le résultat final nous avons réalisé deux expériences dans lesquelles l'échantillon de Cu-Fe était remplacé par un échantillon de cuivre pur : les deux coefficients ne différaient pas de plus de 1,5 %. Cet écart tient compte de toutes les différences possibles de traitement entre les deux échantillons (température, découpe, pesée, comptage, dépouillement). On prendra

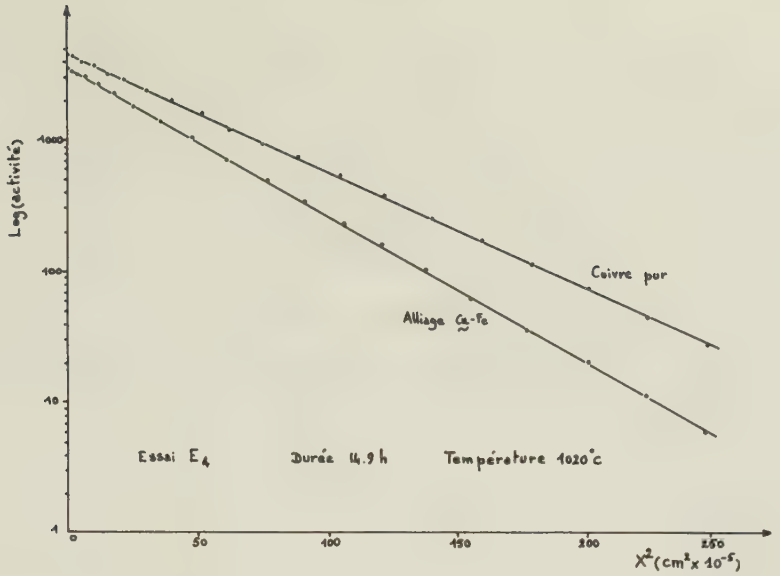


Figure 5 - Résultat de l'essai E_4

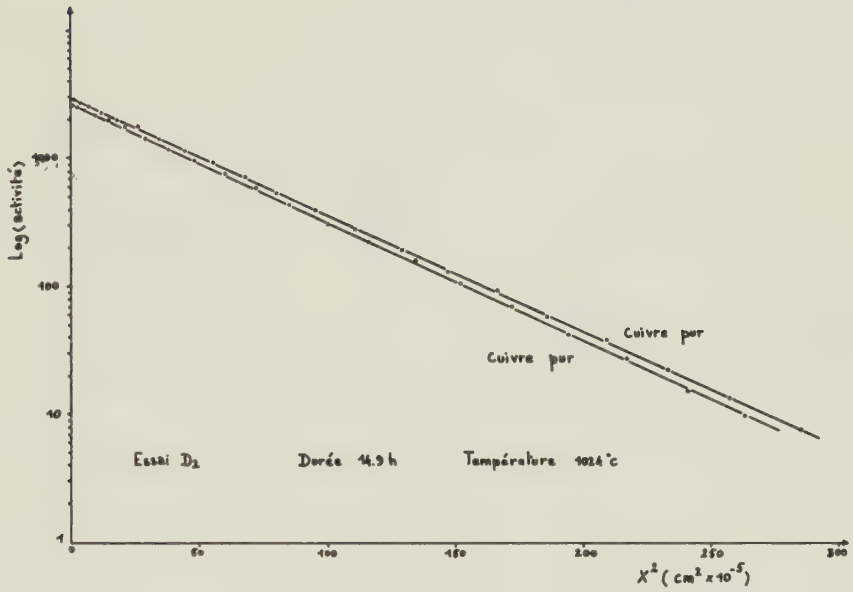


Figure 6 - Résultat de l'essai D_2

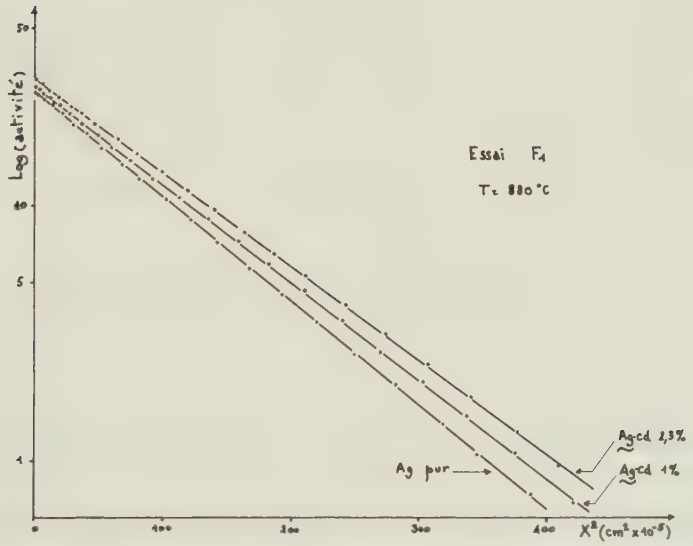


Figure 7 - Résultat de l'essai F_1

donc $\frac{\Delta D}{D} = \pm 1,5\ \%$.

La quantité $1 + b_2 C_B$ sera donc déterminée à ± 0,03 près.

La barre d'erreur qui en résulte est portée sur les figures 8, 9.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux II, III.

Le coefficient b_2 est déterminé graphiquement. Nous adoptons les valeurs suivantes :

Cu-Fe $b_2 = -5 \pm 1,5$ à 1020°C Ag-Cd $b_2 = 6,5 \pm 2,5$ à 880°C.

La valeur du coefficient b_2 correspondant aux alliages Ag-Cd est en bon accord avec la valeur +7 extrapolée des résultats de Schoen [17].

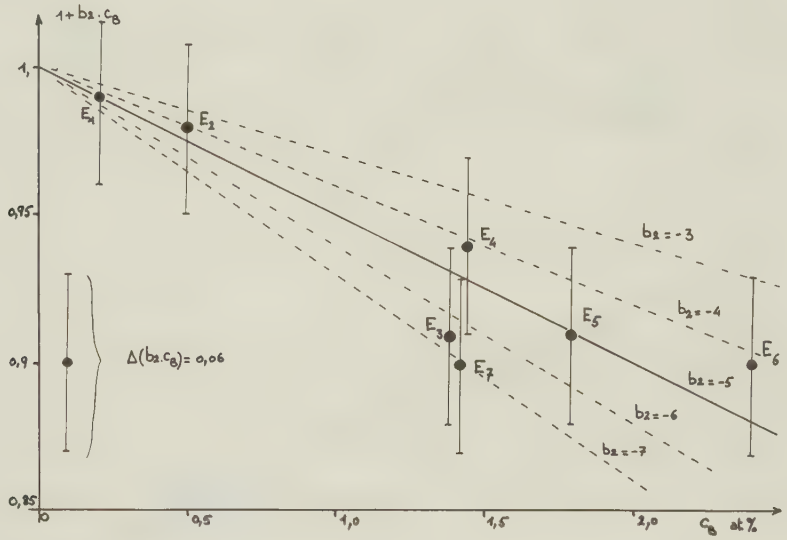


Figure 8 - Détermination du coefficient b_2 dans les alliages Cu-Fe à 1020°C

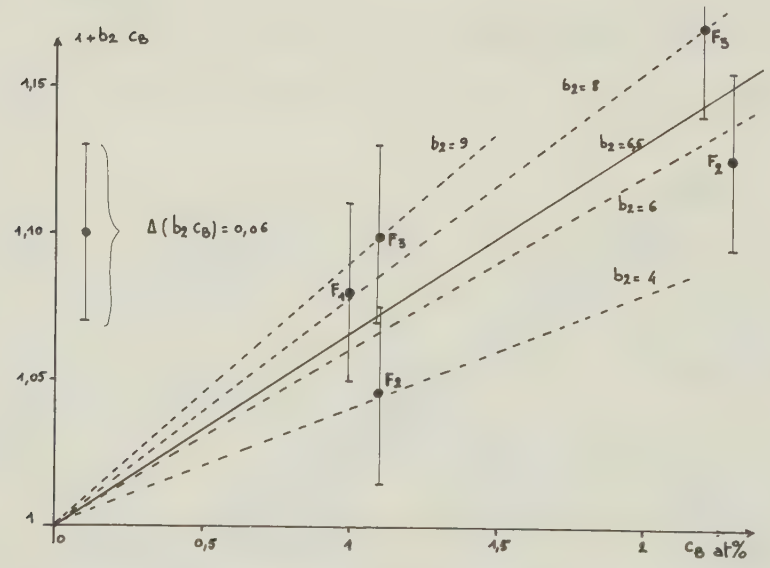


Figure 9 - Détermination du coefficient b_2 dans les alliages Ag-Cd à 880°C

Tableau II - Résultats expérimentaux d'autodiffusion dans les alliages Cu-Fe

Essai	Temp. °C	Etat	C_{B1}	C_{B2}	C_B at %	$D_{A^*}(0)$ $.10^{-9}$ cm^2/s	$\frac{D_{A^*}(C_B)}{D_{A^*}(0)} = 1+b_2 . C_B$
E_1	1023	P, G	0,18±0,01	0,22±0,01	0,2 ±0,01	2,08	0,99
E_2	1023	P			0,5 ±0,02	2,04	0,98
E_3	1023	P			1,38±0,04	2,12	0,91
E_4	1020	M, G	1,2 ±0,04	1,70±0,04	1,45±0,04	1,95	0,94
E_5	992	P, G	1,68±0,04	1,96±0,04	1,82±0,04	1,26	0,91
E_6	1020	P, G	2,30±0,05	2,50±0,05	2,4 ±0,05	1,98	0,90
E_7	1078	P			1,44±0,04	4,68	0,90
D_1	1021	P			0	2,30 2,32	$\frac{\Delta D}{\Delta D} \sim 0,01$
D_2	1024	P			0	2,20 2,23	$\frac{\Delta D}{\Delta D} \sim 0,01$

Tableau III - Résultats expérimentaux d'autodiffusion dans les alliages Ag-Cd

Essai	Temp. °C	C_B at %	$D_{A^*}(0)$ $. 10^{-9}$ cm^2/s	$\frac{D_{A^*}(C_B)}{D_{A^*}(0)} = 1 + b_2 C_B$
F_1	880	1 ± 0,05	1,74	1,085
		2,3 ± 0,1		1,125
F_2	883	1,1 ± 0,05	1,76	1,045
F_3	870	1,1 ± 0,05	1,40	1,10
		2,2 ± 0,05		1,17
D'_1	870	0	1,38	$\frac{\Delta D}{D} \simeq 0,02$
		0	1,41	

III.5 - Résultats des expériences d'électromigration

Les expériences d'électromigration permettent la détermination de :

- la valence efficace de l'argent dans l'argent pur
- la valence efficace apparente du zinc et du cadmium dans l'argent pur
- la variation de la vitesse d'entraînement de l'argent dans les alliages dilués Ag-Zn et Ag-Cd par l'intermédiaire du coefficient b_4.

Mesure des valences efficaces

Le dépouillement des deux premiers types d'expériences est identique. Dans les deux cas la vitesse d'entraînement du traceur est donnée par la relation :

$$\frac{\Delta X_m}{\Delta t} = \frac{Z^{**} D^* \, e\rho(T) \, j}{kT}$$

où : ΔX_m est le déplacement de la gaussienne par rapport à l'interface de soudure
Δt le temps de traitement
Z^{**} la valence efficace apparente du traceur dans l'argent
D^* le coefficient de diffusion du traceur
$\rho(T)$ la résistivité de l'argent à la température T de l'expérience
j la densité de courant.

On calcule d'abord graphiquement et par un programme des moindres carrés le déplacement ΔX_m. Les évaluations graphique et calculée coïncident à 10μ près. L'incertitude totale sur ΔX_m est comprise entre 15μ et 35 μ.

Soient : x_i l'abscisse de la $i^{ème}$ passe
y_i son activité spécifique
x_m l'abscisse du maximum de la gaussienne

La transformation $X_i = (x_i - x_m)^2$
$Y_i = \text{Log } y_i$

permet de représenter la gaussienne par deux droites symétriques par rapport à X_m et dont la pente donne D^*.

D^* est déterminé à 4 % près environ. La température réelle de l'expérience est déduite de la valeur de D^* par la relation :

$$T = \frac{Q}{R \text{ Log } (D_o/D^*)}$$

L'erreur sur D^* propage une erreur $\frac{\Delta T}{T}$ sur la température de l'ordre de 0,4 %. On en déduit $\Delta T = \pm 4°C$.

La valeur de T permet le calcul de la résistivité de l'argent au moyen de la formule empirique [19] $\rho(T) = 1{,}48 + 0{,}69.10^{-2}$ (T-273) μ Ω cm. Le calcul de la densité de courant $j = I/S$, où S est la section de l'échantillon exige en principe la correction de section due à la température. Si S_o est la section à l'ambiante $S(T) = S_o$ [1+4,71.0^{-5} (T-273)]. L'augmentation de section à 880°C est de l'ordre de + 5%. Si l'on tient compte du décentrage de l'un des échantillons par rapport à l'autre, la réduction de section qui en résulte au niveau de l'interface est de l'ordre de - 5 %. Cette correction annule donc la précédente. Nous prendrons pour S(T) la valeur S_o déterminée à l'ambiante.

L'incertitude sur Z dépend essentiellement de $\Delta(\Delta X_m)/\Delta X_m$. Elle varie entre 10 % et 30 % suivant les cas.

Les résultats de nos expériences sont rassemblés dans les figures 10 à 14 et le tableau IV.

Nous avons repris la valeur de la valence efficace apparente du cadmium dans l'argent mesurée par Doan [11] à 880°C : $Z^{**}_{Cd} = - 20$.

Nous constatons également que la valeur trouvée pour la valence efficace de

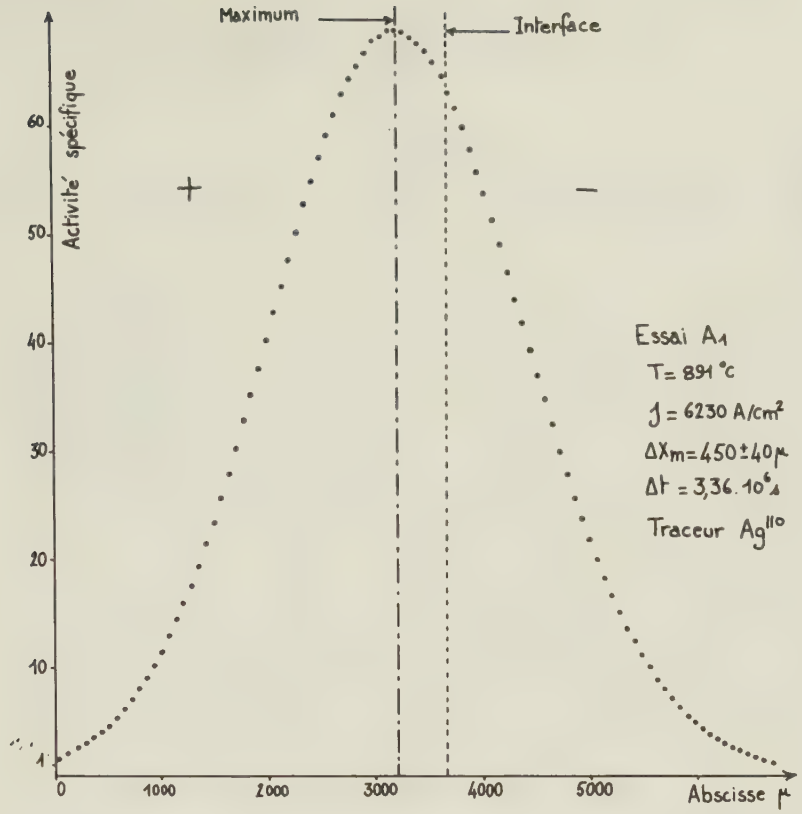


Figure 10

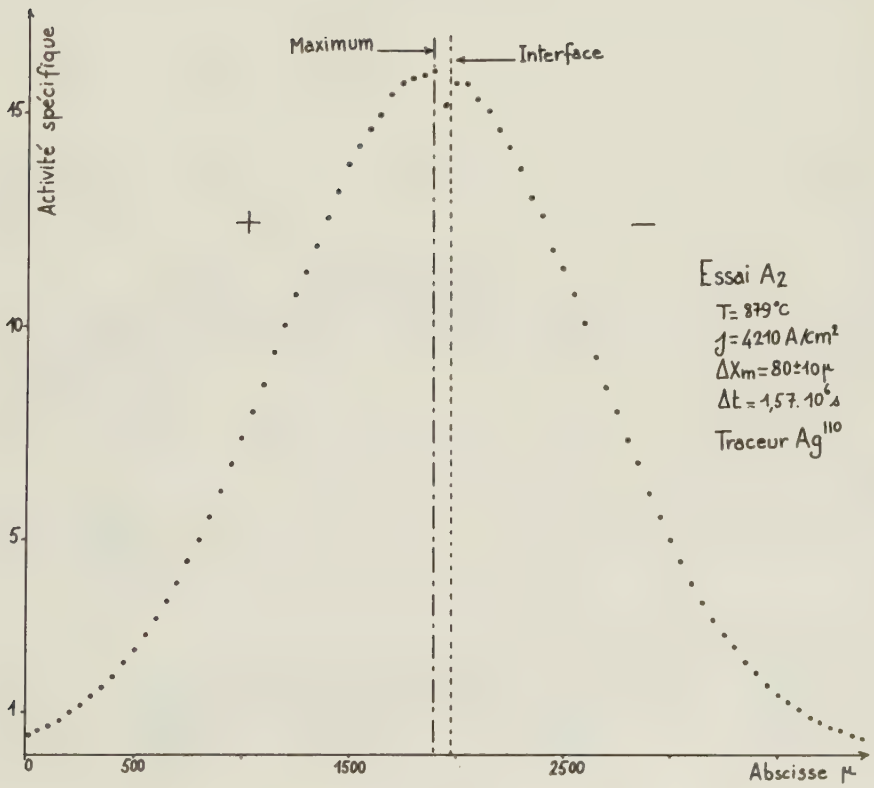


Figure 11

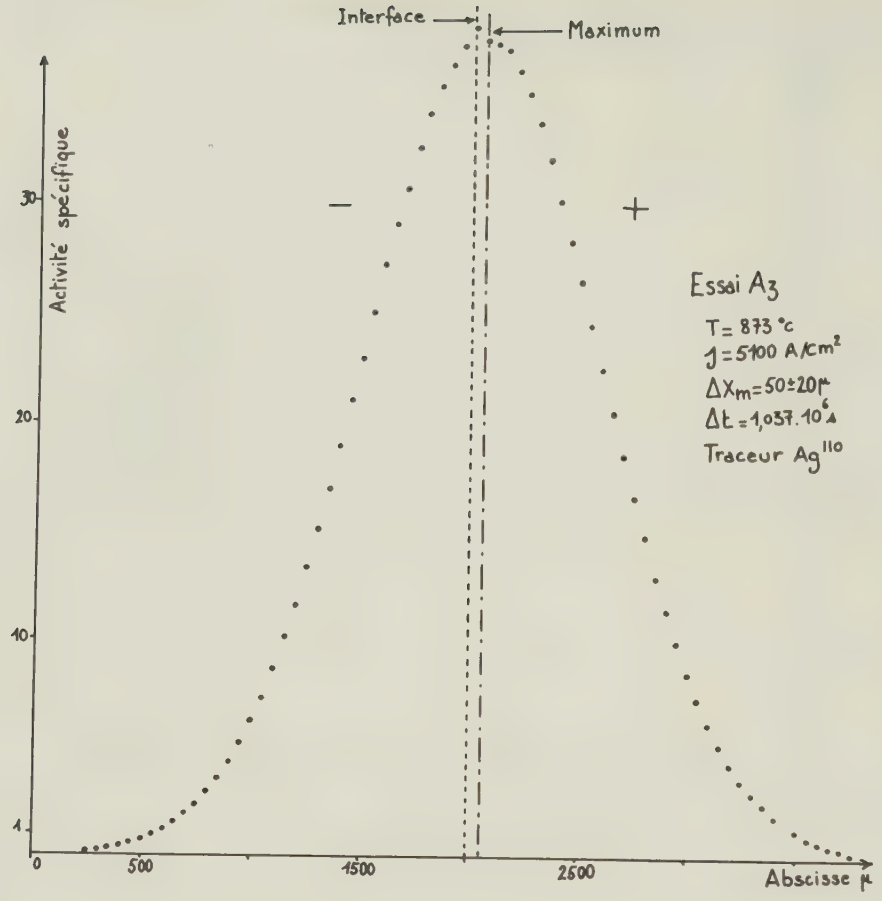


Figure 12

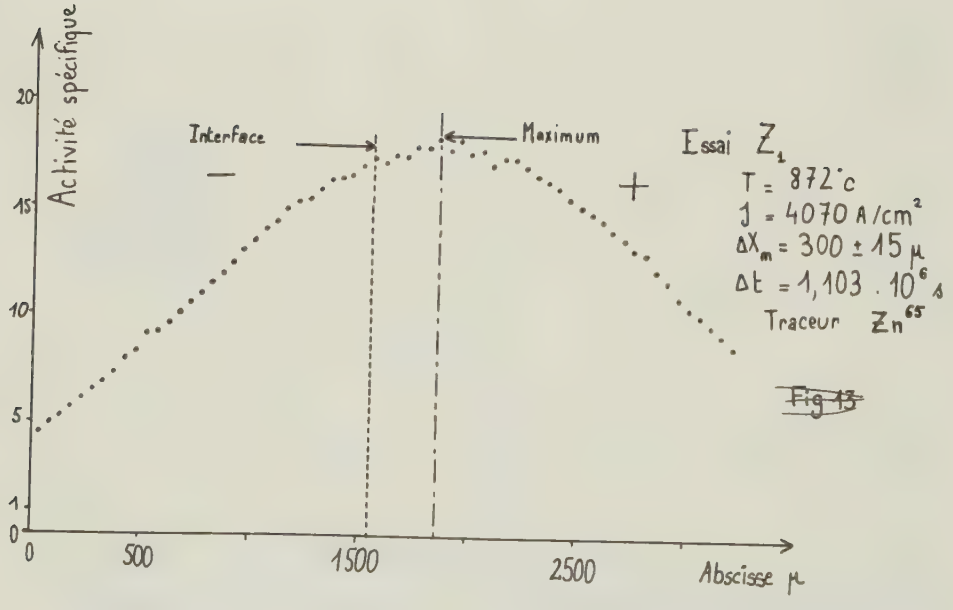


Figure 13

de l'argent est inférieure à celle précédemment déterminée par Doan [11] (Z^*_{Ag}=-12), mais est en meilleur accord avec la valeur récemment mesurée par Hoffman et Guy [20] (Z^*_{Ag}=-6,5).

Tableau IV

Résultats des expériences d'électromigration de ^{110}Ag et ^{65}Zn dans l'argent pur à 880°C.

Traceur		T °C	Δt s	j A/cm^2	atmosphère	ΔX_m μ	Z_A^{**}	$Z_A^*=f_o\ Z_A^{**}$	Z_A^* moyen
^{110}Ag	A_1	891	3,36 .10^6	6230	He pur	450±45	-12,2±2,5	-9,5±2	
	A_2	879	1,57 .10^6	4210	Ar pur	80±10	- 9,5±2	-7,3±1,5	-7,6 ± 2
	A_3	873	1,037.10^6	5100	Ar pur	50±20	- 7,8±4	-6 ±3	
							Z_B^{**}		Z_B^* moyen
^{65}Zn	Z_1	872	1,103.10^6	4070	Ar pur	300±15	-15,5±1,5		
	Z_2	881	1,21 .10^6	4590	Ar pur	410±20	-14,6±1,5		-15 ± 1,5

Mesure du coefficient b_4

La mesure consiste à évaluer la vitesse expérimentale d'entraînement $V_m^A(C_B)$ du traceur ^{110}Ag dans les alliages Ag-Zn et Ag-Cd et à la rapporter à la vitesse d'entraînement $V_m^A(o)$ du traceur ^{110}Ag dans l'argent pur et sous les mêmes conditions de température et de champ électrique.

$$V_m^A(C_B) = \frac{\Delta X_m}{\Delta t}$$

La mesure de ΔX_m et du coefficient de diffusion du traceur dans l'alliage dilué $D_A^*(C_B)$ se fait comme précédemment.

En tenant compte du fait que :

$$D_A^*(C_B) = D_A^*(0)\ (1+b_2C_B)$$

on détermine encore la température de l'expérience par la relation :

$$T = \frac{Q}{R\ \mathrm{Log}(D_o/D_A^*(0))}$$

La connaissance de la température permet de déterminer la résistivité de l'alliage par la relation :

$$\rho_{A11}(T) = \rho_{Ag}(T) + \Delta\rho.C_B$$

où $\Delta\rho$ est la résistivité résiduelle du soluté dans l'argent [21]. La vitesse $V_m^A(o)$ est donnée par la relation de Nernst-Einstein :

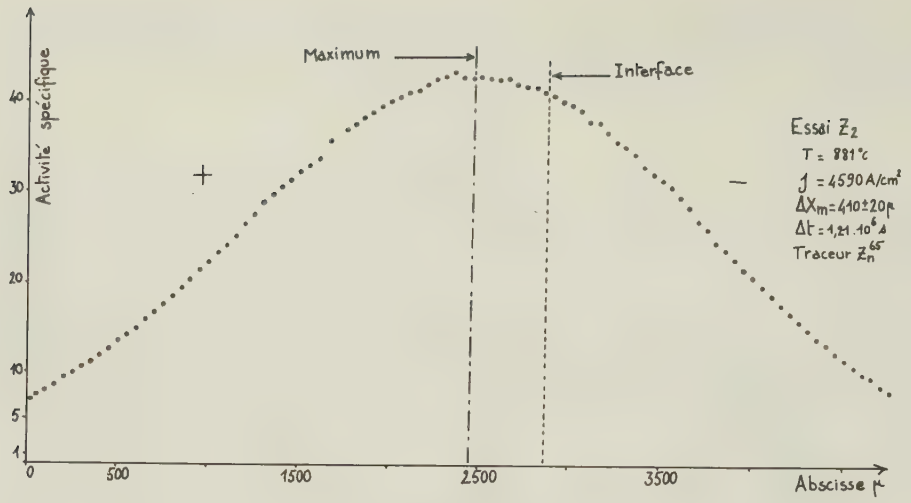


Figure 14

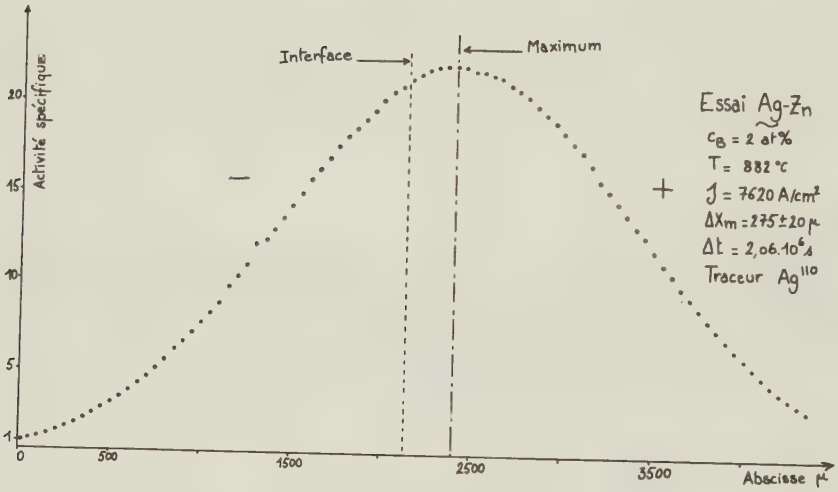


Figure 15

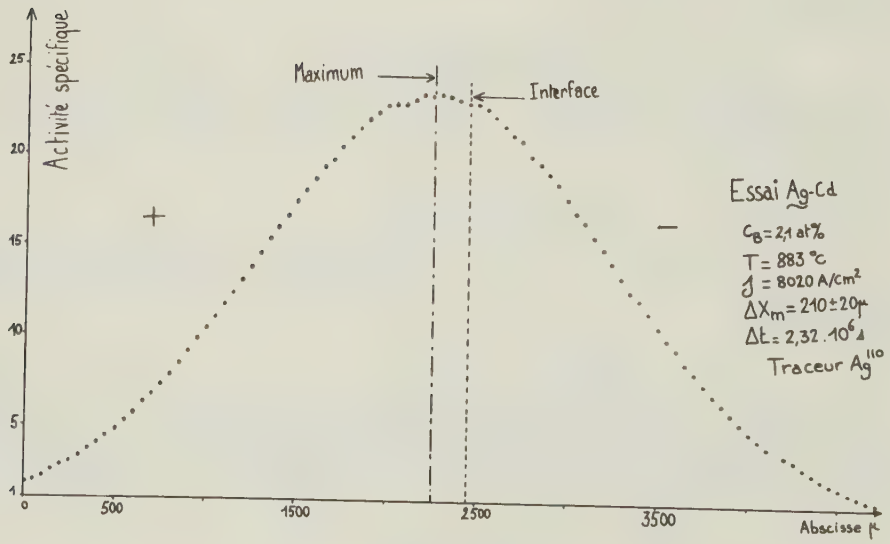


Figure 16

$$V_m^A(o) = \frac{Z_A^* D_A^*(0) \; e \; \rho_{A11}(T) \; j}{f_o \; kT}$$

on en déduit le coefficient b_4.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau V et les figures 15, 16. Nous remarquons que l'incertitude importante sur Z_A^* donne un intervalle d'incertitude très fort sur le coefficient b_4. De nouvelles mesures sont en cours pour affiner ces premiers résultats.

Tableau V

Mesure du coefficient b_4 dans un alliage Ag-Zn et Ag-Cd à 880°C :

Traceur	Soluté	C_B at. %	T °C	Δt s	J A/cm^2	atmosphère	Δx_m μ	b_4
^{110}Ag	Zn	2 ± 0,1	882	$2,06.10^6$	7620	He + Ar	275±20	6±8
^{110}Ag	Cd	2,1±0,1	883	$2,32.10^6$	8020	He + Ar	210±20	-14±12

III.6 - Détermination des rapports W_4/W_0, W_3/W_1, W_2/W_1

Les valeurs des rapports de fréquences de saut et des facteurs de corrélation d'hétérodiffusion sont rassemblées dans les tableaux VI.a, VI.b, VI.c. Ces résultats dans leur ensemble suggèrent 4 remarques :

- Si des expériences supplémentaires le confirment; on constate que les ensembles de mesures résumés par les systèmes d'équations S_1 et S_2 donnent des résultats concordants : les valeurs des rapports de fréquence de saut sont similaires et le facteur de corrélation recalculé diffère du facteur de corrélation mesuré de moins de 6 % (tableau VI.b).

- Dans les trois cas étudiés, le facteur de corrélation d'hétérodiffusion f_B prévu par la théorie de Lidiard (équa. 6) est en accord raisonnable avec les valeurs mesurées directement par effet isotopique ou recalculées à partir des rapports de fréquences de saut. Ceci confirme le fait que le soluté modifie peu le facteur de corrélation de l'autodiffusion.

- L'effet croisé du flux de B sur le flux de A caractérisé par le rapport LAB/LBB est toujours négatif. Des mesures plus directes effectuées sur des alliages à base d'aluminium par Anthony [54] confirment cette observation. Nous avons reporté les valeurs expérimentales de LAB/LBB dans le tableau VII.a en fonction des deux rapports W_4/W_0 et W_3/W_1 dont elles dépendent. Dans le cas des alliages d'aluminium, Anthony a supposé $W_4/W_0 = 1$. Il serait intéressant de comprendre pourquoi physiquement, le terme de vent de lacunes LAB/LBB est négatif dans tous les cas connus.

- Les mesures d'électromigration ne donnent pas accès à la valence efficace

Z_B^* , mais à la valence efficace apparente du soluté $Z_B^{**} = Z_B^* + L_{AB}/L_{BB}.Z_A^*$. Il faut donc avoir déjà mesuré la valence efficace du solvant Z_A^* et l'effet de vent de lacunes LAB/LBB.

Z_B^* a reçu une interprétation théorique par le modèle de Bosvieux et Friedel [55] : elle est fonction linéaire des excès de résistivité de l'ion de B en position stable $\Delta\rho^S$ et en position de col $\Delta\rho^C$. Le modèle prévoit en particulier

$$Z_B^* - Z_A^* \propto z(z+1)$$

où z est la différence de valence entre le soluté et le solvant.

Doan [11] dans l'interprétation de ses résultats expérimentaux a dû supposer faute de le connaître, que l'effet de vent de lacunes était négligeable pour les éléments à droite de l'argent dans le tableau périodique : il a donc pris $Z_B^{**} \simeq Z_B^*$ et a constaté que la loi de variation en fonction de z était bien suivie.

Nos mesures d'électromigration ont mis en évidence un effet de vent de lacunes non négligeable (tableau VII.b) qui interdit de confondre Z_B^* et Z_B^{**}. Pour le cadmium dans l'argent on trouve $Z_{Cd}^* = -30$ au lieu de $Z_{Cd}^* = -20$ ce qui semblerait mettre en défaut la loi en z^2.

Enfin, le modèle théorique de Bosvieux et Friedel prévoit une valence efficace identique pour le zinc et le cadmium dans l'argent, car ils sont tous deux divalents. Ce résultat est contredit par nos mesures : il faudrait que le modèle théorique soit remanié de façon à tenir compte des effets de période.

Tableau VI.a

Alliage dilué Cu-Fe

Cu-Fe 1020°C			
Théorie de Lidiard	$D_B^*/D_A^* = 1,04$ $b_2 = -5 \pm 1,5$	$f_B^* = 0,75 \pm 0,03$	
Théorie de Howard et Manning	$D_B^*/D_A^* = 1,04$ $f_B^* = 0,79$ S_1 $b_2 = -5 \pm 1,5$	$\frac{W_4}{W_0} = 0,3 \pm 0,04$ $\frac{W_3}{W_1} = 0,09 \pm 0,03$ $\frac{W_2}{W_1} = 0,35 \pm 0,15$	$\frac{W_4}{W_0} = 0,9$ $\frac{W_3}{W_1} = 0,96$ $\frac{W_2}{W_1} = 1,6$
	Expérience		Calcul de Le Claire (T.F.)

Tableau VI.b

Alliage dilué Ag-Zn

Ag-Zn 880°C			
Théorie de Lidiard	$D_B^*/D_A^* = 3,90$ $b_2 = 12,6$	→ $f_B^* = 0,60$	
Théorie de Howard et Manning	$D_B^*/D_A^* = 3,9$ $f_B^* = 0,57$ $b_2 = 12,6$ S_1	$\frac{W_4}{W_0} = 1,3$ $\frac{W_3}{W_1} = 0,4$ $\frac{W_2}{W_1} = 1,54$	$\frac{W_4}{W_0} = 1,24$ $\frac{W_3}{W_1} = 1,09$
	$D_B^*/D_A^* = 3,9$ $b_2 = 12,6$ $Z_A^{**} = -9,7 \pm 2,5$ $Z_B^{**} = -15 \pm 1,5$ $b_4 = 6 \pm 8$ S_2	$\frac{W_4}{W_0} = 1,1 \pm 0,3$ $\frac{W_3}{W_1} = 0,26 \pm 0,07$ $\frac{W_2}{W_1} = 1,2 \pm 0,2$ ↓ $f_B^* = 0,60 \pm 0,08$	$\frac{W_2}{W_1} = 3,1$
	Expérience		Calcul de Le Claire (T.F.)

Tableau VI.c

Alliage dilué Ag-Cd

Ag-Cd 880°C			
Théorie de	$D_B^*/D_A^* = 3,18$ $b_2 = 6,5 \pm 2$	→ $f_B^* = 0,6 \pm 0,04$	
Théorie de Howard et Manning	$D_B^*/D_A^* = 3,18$ $b_2 = 6,5 \pm 2$ $Z_A^{**} = -9,7 \pm 2,5$ $Z_B^{**} = -20 \pm 1,5$ $b_4 = -14 \pm 12$ S_2	$\frac{W_4}{W_0} = 0,5 \pm 0,2$ $\frac{W_3}{W_1} = 0,07 \pm 0,03$ $\frac{W_2}{W_1} = 0,5 \pm 0,3$ ↓ $f_B^* = 0,7 \pm 0,1$	$\frac{W_4}{W_0} = 1,24$ $\frac{W_3}{W_1} = 1,09$ $\frac{W_2}{W_1} = 2,4$
	Expérience		Modèle de Le Claire (T.F.)

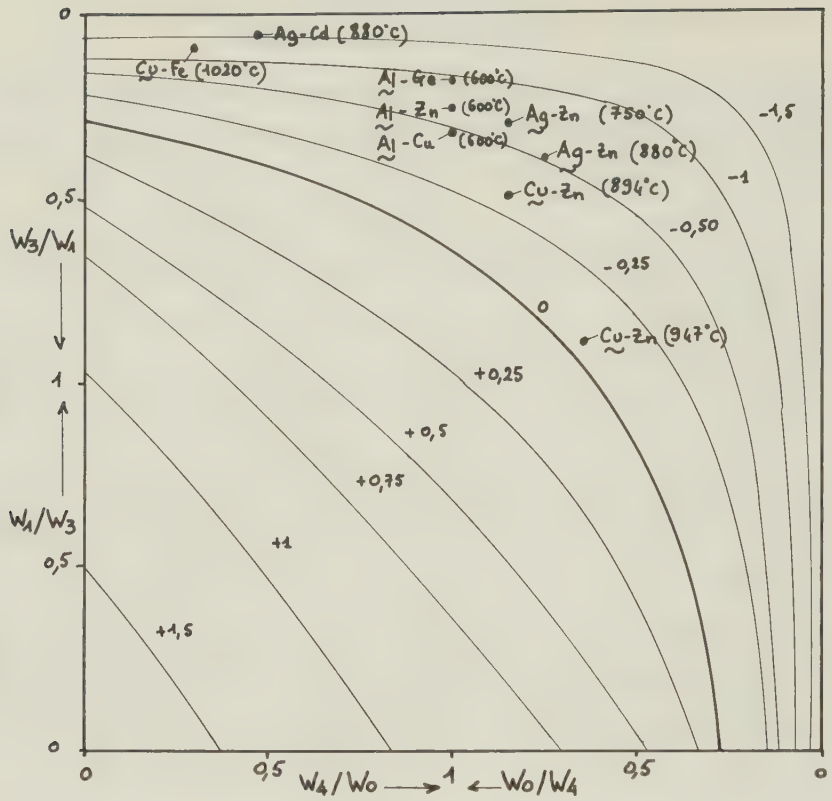


Tableau VII.a - Valeur du vent de lacunes L_{AB}/L_{BB} en fonction de W_4/W_0 et W_3/W_1 pour plusieurs alliages dilués.

Tableau VII.b

Vent de lacunes, valence efficace et excès de résistivité en position stable et en position de col des ions de soluté dans les alliages Ag-Zn Ag-Cd Cu-Fe :

Alliage	W_4/W_0	W_3/W_4	W_2/W_1	Z_B^{**}	Z_A^{**}	L_{AB}/L_{BB}	Z_B^{*}	$\Delta^S\rho$ cm/at %	$\Delta^C\rho$ cm/at %
Cu-Fe	0,3	0,095	0,35	-52	-18	-1,58		9,3	4,9
Ag-Zn	1,3	0,4	1,54	-15	-7,5	-0,52	-18,7	0,65	1,47
Ag-Cd	0,46	0,07	0,5	-20	-7,5	-1,4	-30	0,40	3,5

III.7 - Comparaison des fréquences de saut calculées et mesurées

Le modèle le plus couramment utilisé est celui de Le Claire [56] : la différence entre les chaleurs d'activation des sauts W_1, W_2, W_3, W_4 et la chaleur d'activation du saut W_0, est entièrement due à l'énergie électrostatique de la lacune dans le potentiel écranté de l'impureté.

Pour les alliages à base d'argent, on sait que le potentiel perturbateur est correctement approché par un potentiel de Thomas-Fermi. Les résultats sont rassemblés sur les tableaux VI.b et VI.c : on constate que les rapports de fréquence de saut sont nettement mieux rendus pour Ag-Zn que pour Ag-Cd. Le modèle de Le Claire ne prend en compte que les effets de valence, et ne peut expliquer cette différence de comportement entre le Zn et le Cd qu'en incluant les effets de période.

Dans le cas de l'alliage Cu-Fe on constate (tableau VI.a) que le potentiel de Thomas-Fermi ne donne pas un bon accord avec l'expérience : c'est une difficulté bien connue des physiciens du solide qui ont établi la théorie de l'état lié virtuel ; elle permet de décrire les alliages dilués à base de métaux normaux et contenant des éléments de transition, on montre qu'il existe des potentiels rendant plus finement compte de la perturbation électronique apportée par un atome de fer dans le cuivre qu'un potentiel de Thomas-Fermi. Tompa [57] au moyen de mesures d'effet quadrupolaire en R.M.N., a calculé un potentiel perturbateur plus exact autour de l'atome de fer : mais les rapports de fréquences de saut calculés avec ce potentiel ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux.

Nous voyons deux raisons permettant d'expliquer le désaccord entre le calcul et l'expérience :

- Le potentiel déterminé expérimentalement par des mesures de R.M.N., ajusté sur une énergie de formation de défaut... etc est un potentiel réaliste à grande distance. Or le potentiel dont on a besoin pour le calcul des fréquences de saut est le potentiel au voisinage immédiat de l'atome de soluté (à une distance interatomique et même moins).

D'autre part, les calculs ne tiennent pas compte du fait que la lacune est elle-même une grosse perturbation qui interagit avec la perturbation du soluté.

- Le modèle de Le Claire contient des inconnues que l'on néglige abusivement. En effet il permet de calculer les rapports

$$\frac{W_j}{W_o} = \frac{\nu_j}{\nu_o} \exp - \frac{H_j - H_o}{RT}$$

où H_j et H_o sont les barrières de sauts j et o
ν_j et ν_o les fréquences d'attaque de ces barrières.

Dans l'approximation harmonique (que l'on fait toujours faute de mieux) les ν_j ne dépendent que de la masse de l'atome qui saute d'où :

$$\nu_1 = \nu_3 = \nu_4 = \nu_o \neq \nu_2$$

Rothman et Peterson [6] ont déterminés les rapports W_4/W_o et W_3/W_1 en fonction de la température dans les alliages Ag-Zn : ils ont montré que $\nu_1 \neq \nu_3$; $\nu_4 \neq \nu_o$.

Les égalités écrites sont donc abusives.

Le calcul des fréquences de saut dans les alliages dilués devra donc surmonter les deux difficultés ci-dessus pour pouvoir être comparé valablement aux expériences.

DEUXIEME PARTIE

INFLUENCE DES PAIRES D'ATOMES DE SOLUTE SUR L'AUTO ET L'HETERODIFFUSION

L'idée du calcul présenté dans cette deuxième partie, est née des constatations suivantes :

Si l'on mesure les coefficients d'autodiffusion dans des alliages de teneur comprise entre 0 % et 20 %, on distingue deux domaines de concentration en soluté :

- Pour les concentrations C_B en soluté suffisamment faibles (en pratique inférieures ou égales à 2 %) le coefficient d'autodiffusion varie linéairement avec C_B,

- Pour des concentrations plus fortes en soluté, un écart à cette loi linéaire apparaît, qui va s'accentuant,

on peut donc représenter les résultats numériques par un développement polynomial du type :

$$D_A^*(C_B) = D_A^*(0)\ (1+a_1.C_B+a_1' C_B^2+a_1'' C_B^3 \ldots)$$

où $D_A^*(C_B)$ et $D_A^*(0)$ sont les coefficients d'autodiffusion dans l'alliage $\underset{\sim}{A}$-B et dans A pur respectivement.

D'un autre côté, en introduisant les fréquences de saut d'une lacune au voisinage d'un, deux, trois, ... atomes de soluté, on peut décrire l'influence, sur l'autodiffusion, de ces agrégats contenant un, deux, trois ... atomes de soluté. Les probabilités de ces agrégats dans l'alliage étant proportionnelles à C_B, C_B^2, C_B^3 ... le coefficient d'autodiffusion s'exprimera par un développement polynomial du type

$$D_A^*(C_B) = D_A^*(0)\ (1+b_1 C_B+b_1' C_B^2+b_1'' C_B^3 \ldots)$$

Lidiard, au moyen de cinq fréquences de saut de la lacune au voisinage d'un atome de soluté, a calculé le coefficient b_1 et constaté dans la majorité des cas l'égalité $b_1 \simeq a_1$.

La question que nous posons est alors la suivante : peut-on identifier terme à terme les deux développements et prédire les égalités $a_1' = b_1'$, $a_1'' = b_1''$?

Pour trancher cette question, nous calculons ci-dessous le coefficient b_1' du terme quadratique. Nous verrons également que les configurations qui donnent lieu à un terme quadratique b_1' en autodiffusion, sont celles qui donnent lieu à un terme linéaire B en hétérodiffusion conformément à la relation :

$$D_B^*(C_B) = D_B^*(0)\ (1 + B\ .\ C_B + \ldots)$$

I - CALCUL DU COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION AU DEUXIEME ORDRE EN C_B

Dans son modèle d'alliage dilué Lidiard [1] suppose que l'influence d'un atome de soluté B est limitée à un petit domaine S centré sur B, dans lequel la fréquence de saut de la lacune est différente de celle dans le solvant A pur. Ces petits domaines S sont réduits en pratique aux 12 premiers voisins des atomes de soluté : tant qu'ils sont suffisamment éloignés les uns des autres, leurs contributions à la modification du coefficient d'autodiffusion $D_A^*(C_B)$ sont additives, ce qui explique la variation linéaire de $D_A^*(C_B)$ en fonction de la concentration en soluté C_B.

Dès que l'alliage n'est plus suffisamment dilué, cette description n'est plus valable : les domaines S, en se rapprochant, donnent naissance à de nouvelles configurations au voisinage desquelles la fréquence de saut de la lacune n'est a priori ni W_0, ni W_1, ni W_2, ni W_3, ni W_4.

Soit Σ l'ensemble des sites premiers voisins de la lacune avant et après le saut.

Nous introduisons 33 fréquences W_{ij}^{α} pour lesquelles Σ contient deux atomes de soluté. Les indices i et j gardent leur signification habituelle :

1 - caractérise l'échange non dissociatif du complexe lacune-soluté

2 - Caractérise l'échange lacune-soluté

3 - caractérise l'échange dissociatif du complexe lacune-soluté

4 - caractérise l'échange réassociatif du complexe lacune-soluté

α - caractérise la position respective des deux atomes de soluté et vaut 1 lorsqu'ils sont premiers voisins, 2 lorsqu'ils sont deuxièmes voisins etc...

Pour les sauts W_{23}^{α}, α caractérise la position respective des deux atomes de soluté <u>avant</u> le saut ; pour les sauts W_{24}^{α}, α caractérise la position respective des deux atomes de soluté <u>après</u> le saut.

$$\begin{array}{cccccc}
W_{11}^1 & W_{11}^2 & W_{11}^3 & & & \\
W_{12}^1 & & & & & \\
W_{13}^1 & W_{13}^2 & W_{13}^3 & W_{13}^4 & & \\
W_{14}^1 & W_{14}^2 & W_{14}^3 & W_{14}^4 & & \\
W_{23}^2 & W_{23}^3 & W_{23}^4 & W_{24}^2 & W_{24}^3 & W_{24}^4 \\
W_{33}^1 & W_{33}^2 & W_{33}^3 & W_{33}^4 & & \\
W_{34}^1 & & W_{34}^3 & W_{34}^4 & & \\
W_{34}^5 & W_{34}^6 & W_{34}^7 & W_{34}^9 & & \\
W_{44}^1 & W_{44}^2 & W_{44}^3 & W_{44}^4 & &
\end{array}$$

Nous introduisons ensuite 15 fréquences W_i^{α} pour lesquelles Σ ne contient qu'un atome de soluté. La signification des indices est la même que précédemment :

$$\begin{array}{cccc} W_1^1 & W_1^2 & W_1^3 & W_1^4 \\ W_2^2 & W_2^3 & W_2^4 & \\ W_3^1 & W_3^2 & W_3^3 & W_3^4 \\ W_4^1 & W_4^2 & W_4^3 & W_4^4 \end{array}$$

Nous introduisons enfin les énergies d'interaction de deux atomes de soluté proches voisins ΔE, et les énergies d'interaction d'une lacune avec une paire d'atomes de soluté. Lorsque la lacune est proche voisine des deux impuretés, son énergie de liaison sera Δg_{11}^{α}, α caractérisant encore la position respective des deux atomes de soluté.

Lorsque la lacune est proche voisine d'un seul des deux atomes de la paire de solutés, son énergie de liaison sera Δg_1^{α}. Nous supposons que pour α supérieur à 4, l'énergie de liaison entre la lacune et le soluté est Δg. Nous avons rassemblé sur les figures 17, 18, 19 quelques exemples de ces sauts (les indices entre parenthèses sont ceux du plan dans lequel est tracée la figure).

I.1 - Introduction des groupements donnant lieu à des fréquences de saut W_{ij}

En plus des groupements déjà introduits par Lidiard, nous introduisons les groupements comportant deux atomes de soluté avec ou sans lacune associée et au voisinage desquels la lacune est susceptible d'avoir au moins une fréquence de saut de type W_{ij}. Ces groupements sont recencés dans le tableau VIII et sont rangés dans l'ordre des distances croissantes entre les deux atomes de soluté.

Lorsque la lacune est proche voisine des deux atomes de soluté, le groupement n'a qu'une forme géométrique possible. Lorsque la lacune n'est proche voisine que d'un atome de soluté, plusieurs formes géométriques sont possibles : nous n'avons à chaque fois représenté que l'une d'entre elles. Cependant le dénombrement exact des sauts de la lacune au voisinage de ces doublets tiendra compte de toutes les formes possibles.

A chaque groupement i est associé une enthalpie libre de formation g_i qui sera évaluée au moyen des approximations suivantes :

- les énergie d'interaction entre deux atomes de soluté ou un atome de soluté et une lacune sont nulles dès qu'ils ne sont plus proches voisins.

- l'enthalpie libre d'un groupement ne comportant pas de lacune est égale à ΔE dans le cas où les deux atomes de soluté sont proches voisins, elle est nulle dans tous les autres cas.

- l'enthalpie libre d'un groupement comportant une lacune est égale à l'enthalpie libre de formation g d'une lacune loin de tout soluté, à laquelle nous ajouterons les énergies d'interaction de cette lacune avec (l'un des) ou les deux atomes de soluté et l'énergie d'interaction des deux atomes de soluté entre eux (s'il y a lieu).

Les enthalpies libres sont recensées dans le tableau VIII. Nous négligeons dans cette description tous les groupements formés de deux lacunes, associées ou

non à des impuretés. C'est une hypothèse raisonnable puisque la concentration de lacunes est très inférieure à la concentration de soluté C_B.

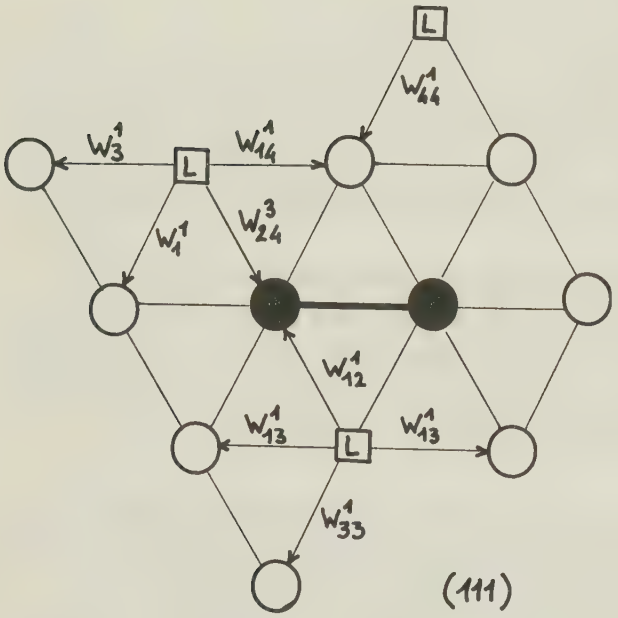


Figure 17

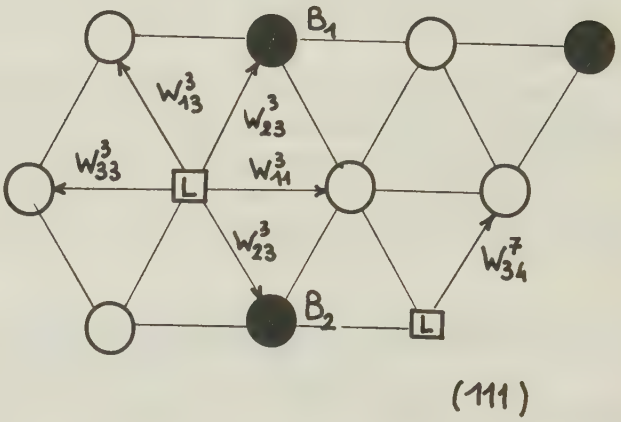


Figure 18

Définition des fréquences W_{ij}

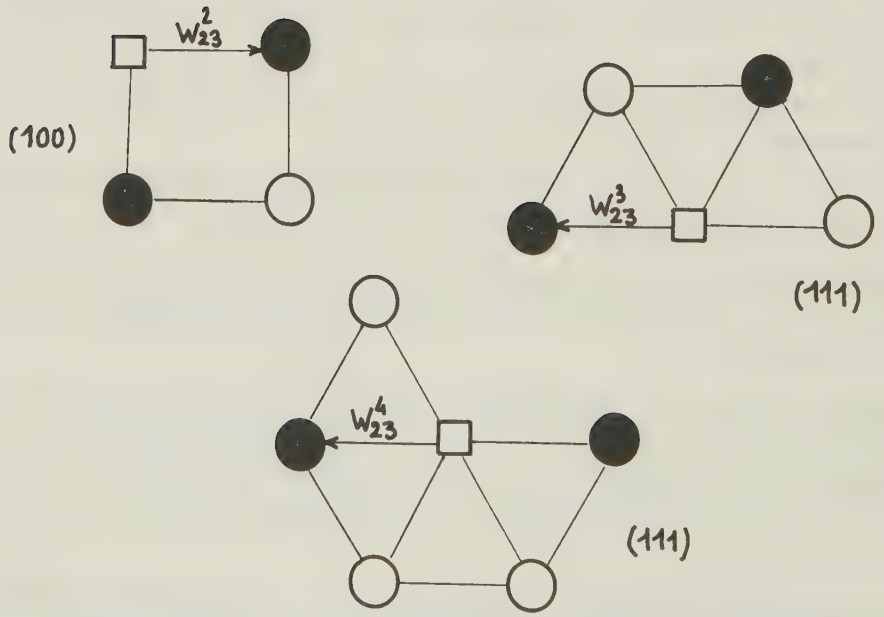


Figure 19 - Configurations donnant lieu à un saut W_{23}

Tableau VIII

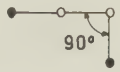
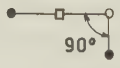
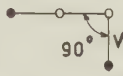
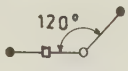
Définition des groupements introduits dans l'alliage :

● soluté o solvant □ lacune

2 sites réunis par un trait sont proches voisins. S'ils ne sont pas proches voisins leur distance mutuelle est explicitée. Les indices entre parenthèses sont ceux du plan dans lequel est tracé la figure.

N°	Groupement	Energie	Concentration du groupement	Fréquence d'échange de la lacune avec le solvant	Avec le soluté
1	□	g	$(1-12C_B+24C_B^2\exp-\Delta E/RT+42C_B^2)$ x $\exp-g/RT$	$12\ W_o$	-
2	●	o	$C_B(1-12C_B\exp-\Delta E/RT-134C_B)$	-	-
3	●—□	$g+\Delta g$	$12C_B(1-145C_B)\ \exp-(g+\Delta g)/RT$	$4W_1+7W_3$	W_2
4	●—●	ΔE	$6\ C_B^2\ \exp-\Delta E/RT$	-	-
5	(111)	$g+\Delta E+\Delta g_{11}^1$	$24C_B^2\ \exp-(g+\Delta E+\Delta g_{11}^1)/RT$	$W_{11}^1+4\ W_{13}^1+5\ W_{33}^1$	$2W_{12}^1$
6	120° (111)	$g+\Delta E+\Delta g_1^1$	$84\ C_B^2\ \exp-(g+\Delta E+\Delta g_1^1)/RT$	$\frac{4W_{34}^1+40W_1^1+16W_{14}^1+94W_3^1}{14}$	W_{24}^2 W_{24}^3 W_{24}^4
7	90° (100)	o	$3\ C_B^2$	-	-
8	90° (100)	$g+\Delta g_{11}^2$	$12\ C_B^2\ \exp-(g+\Delta g_{11}^2)/RT$	$2W_{11}^2+4W_{13}^2+4W_{33}^2$	$2W_{23}^2$
9	90° (100)	$g+\Delta g_1^2$	$48\ C_B^2\ \exp-(g+\Delta g_1^2)/RT$	$3W_1^2+W_{14}^2+7W_3^2$	W_2^2
10	120° (111)	o	$12\ C_B^2$	-	-
11	120° (111)	$g+\Delta g_{11}^3$	$24\ C_B^2\ \exp-(g+\Delta g_{11}^3)/RT$	$W_{11}^3+6W_{13}^3+3W_{33}^3$	$2\ W_{23}^3$
12	120° (111)	$g+\Delta g_1^3$	$240\ C_B^2\ \exp-(g+\Delta g_1^3)/RT$	$\frac{17W_1^3+3W_{14}^3+33W_3^3+2W_{34}^3}{5}$	W_2^3

Tableau VIII (suite)

N°	Groupement	Energie	Concentration du groupement	Fréquence d'échange de la lacune avec le solvant	avec le soluté
13		o	$6\ C_B^2$	-	-
14		$g + \Delta g_{11}^4$	$6\ C_B^2\ \exp-(g+\Delta g_{11}^4)/RT$	$2\ W_{33}^4 + 8\ W_{13}^4$	$2\ W_{23}^4$
15	(111)	$g + \Delta g_1^4$	$132\ C_B^2\ \exp-(g+\Delta g_1^4)/RT$	$\frac{40W_1^4+4W_{14}^4+73W_3^4+4W_{34}^4}{11}$	W_2^4
16	 90° (100)	o	$12\ C_B^2$	-	-
17	 90° (100)	$g + \Delta g$	$288\ C_B^2\ \exp-(g+\Delta g)/RT$	$\frac{48W_1 + 9W_{34}^5 + 75W_3}{12}$	W_2
18	 90° $\sqrt{2}$ (110)	o	$4\ C_B^2$	-	-
19	90° $\sqrt{2}$ (110)	$g + \Delta g$	$96\ C_B^2\ \exp-(g+\Delta g)/RT$	$\frac{48W_1 + 6W_{34}^6 + 78W_3}{12}$	W_2
20	120° (111)	o	$24\ C_B^2$	-	-
21	 120° (111)	$g + \Delta g$	$576\ C_B^2\ \exp-(g+\Delta g)/RT$	$\frac{48W_1 + 3W_{34}^7 + 81W_3}{12}$	W_2
22		o	$6\ C_B^2$	-	-
23		$g + \Delta g$	$144\ C_B^2\ \exp-(g+\Delta g)/RT$	$\frac{48W_1 + W_{34}^9 + 83W_3}{12}$	W_2

I.2 - Calcul des concentrations C_i des groupements introduits dans l'alliage

La méthode générale consiste à calculer l'enthalpie libre totale G de l'alliage comprenant les défauts et à minimiser G par rapport aux concentrations C_i

$$G = \sum_i C_i g_i - kT \text{ Log } X(C_i)$$

où X est le nombre total de configurations du système. Les C_i sont donnés par les relations $\frac{\partial G}{\partial C_i} = 0$.

La principale difficulté tient dans l'évaluation de X. On dispose sur les sites du réseau les différents groupements les uns après les autres, en commençant par les plus complexes. Il faut veiller, tout au long du dénombrement, à ce que le $p^{ième}$ groupement ne forme pas avec les p-1 qui précèdent un autre groupement déjà recensé. Par exemple, le groupement 3 étant placé, il faut éviter qu'un atome de soluté placé à son voisinage ne le transforme en groupement 5, 6, 8, 9, 11, 12, 14 ou 15. Warburton [24] a présenté un formalisme complet et détaillé et a montré que les concentrations peuvent se calculer, en première approximation, en suivant la règle ci-dessous :

$$C_i = \beta_i \left[C_B\right]^{n_i} \left[C_\ell(o)\right]^{p_i} \left[\exp - \Delta GI/RT\right]^{\mu_i}$$

où β_i : nombre d'orientations distinctes que peut prendre le groupement i dans l'espace.

n_i : nombre d'atomes de soluté B dans le groupement i

p_i : nombre de lacunes dans le groupement i

$C_\ell(o) = \exp - g/RT$

ΔGI : somme des énergies d'interaction évaluée conformément à la convention du paragraphe I.1

μ_i : facteur garantissant que les sites voisins du groupement i ne sont pas occupés par des atomes de soluté B.

Comme nous cherchons à calculer les termes du deuxième ordre en C_B, μ_i n'est différent de 1 que pour les groupements 1, 2, 3.

I.2.1 - Cas des lacunes libres

La règle ci-dessus coïncide avec le calcul de Lidiard : la concentration de lacunes libres est la même que dans le métal pur débarrassé des sphères d'influence des atomes de soluté.

Le nombre des sites premiers voisins des atomes de soluté isolés est 12 C_2.

Le nombre des sites premiers voisins des atomes de soluté appartenant au groupement i est $(24 - nC_i)\ C_i$ ou nC_i est le nombre des premiers voisins communs aux deux atomes de soluté du groupement i. Le tableau X donne les valeurs de nC_i. La concentration de lacunes libres dans l'alliage s'écrira :

$$C_1 = C_\ell(o)\ (1-12\ C_2 - \sum_{i>2} (24-nC_i)C_i)$$

soit, au deuxième ordre en C_B

$$= C_\ell(o)\ (1-12\ C_B + 24\ C_B^2 \exp -\frac{\Delta E}{RT} + 42\ C_B^2)$$

I.2.2 - Cas des atomes de soluté isolés

On néglige dans la suite du calcul $C_\ell(o)$ devant 1. Le nombre d'atomes de soluté isolés sera égal au nombre total d'atomes de soluté diminué du nombre d'atomes de soluté appartenant à tous les groupements autres que le groupement 2. Soit au deuxième ordre en C_B :

$$C_2 = C_B \ (1-12\ C_B \exp -\Delta E/RT - 134\ C_B)$$

I.2.3 - Cas des paires soluté-lacune

Le nombre total des sites 1°, 2°, ... 8° voisins d'un atome de soluté est 146. L'un des sites premier voisin est occupé par la lacune. La probabilité que le reste soit occupé par des atomes A sera $(1-C_B)^{145}$. D'où au deuxième ordre en C_B :

$$C_3 = 12\ C_B\ C_\ell(o) \exp -\Delta g/RT\ (1-145\ C_B)$$

Remarque : Nous avons introduit des configurations plus complexes et de plus grande taille que celles de Lidiard, pour explorer un domaine de concentration plus étendu que celui de la théorie des alliages dilués ($0 < C_B < 2$ %). On constate paradoxalement sur les formules obtenues que leur limite de validité est inférieure à 1 % donc donc à 2 %. En effet, plus les groupements sont de taille étendue et plus ils doivent être placés loin les uns des autres pour ne pas fausser le décompte. On peut se demander si cette méthode de calcul des concentrations est applicable à d'autres alliages que les alliages très dilués.

I.3 - Bilan des sauts solvant-lacune au voisinage des groupements

Nous avons besoin de connaître pour ce calcul, le nombre des sites dans les diverses couches entourant un site ou un groupe de sites donné. Nous appellons S l'ensemble des sites premiers voisins d'un groupement ne comportant pas de lacunes ; S' l'ensemble des sites extérieurs à S et que l'on peut atteindre de S en un saut ; S" l'ensemble des sites extérieurs à S' et que l'on peut atteindre de S' en un saut. Le tableau IX donne les coordonnées des sites appartenant à S, S', S" et leur ordre de multiplicité pour un groupement réduit à un atome de soluté. Le tableau X donne le nombre de sites dans les ensembles S et S' des groupements formés par deux atomes de soluté qui sont successivement 1°, 2° ...8° voisins.

I.3.1 - Nous avons repris l'analyse de Lidiard en distinguant :
- les sauts de type W_1 et W_3, la lacune appartenant à S
- les sauts de type W_4, la lacune appartenant à S'
- les sauts de type W_0, la lacune appartenant à S'
- les sauts de type W_0, la lacune étant en dehors de S'

Les fréquences de saut de la lacune au voisinage des groupements sont pondérés par les concentrations respectives de ces groupements. Dans le cas où la lacune peut occuper plusieurs positions dans le groupement, nous faisons la moyenne arithmétique de ses fréquences de saut dans chaque position. La figure 20 montre l'établissement de cette moyenne pour les groupements 5 et 6. Les tableaux XI, XII, XIII rassemblent toutes les contributions à la fréquence de saut du solvant $\Gamma\ (C_B)$.

Tableau IX

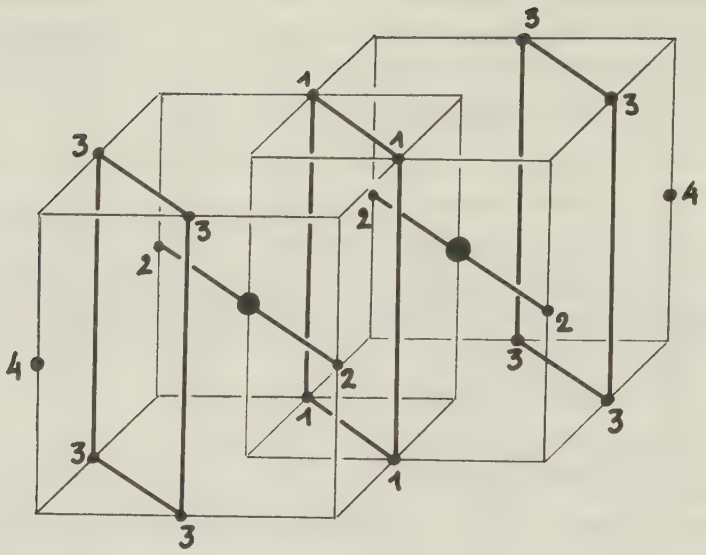
Voisins du site (ooo) dans les couches S, S', S" (C.F.C.)

Couche	voisins	nombre	coordonnées
S	1er voisins	12	110
S'	2ème voisins	6	200
	3ème voisins	24	211
	4ème voisins	12	220
S"	5ème voisins	24	310
	6ème voisins	8	222
	7ème voisins	48	321
	9ème voisins	12	330

Tableau X

Nombre de sites dans les couches S et S' des différents doublets (C.F.C.)

Groupement N°	Position relative des atomes de soluté	Nombre de premiers voisins communs nc_i	Nombre de sites dans la couche S	Nombre de sites dans la couche S'
4	1er voisins	4	18	54
7	2ème voisins	4	20	56
10	3ème voisins	2	22	64
13	4ème voisins	1	23	66
16	5ème voisins	0	24	68
18	6ème voisins	0	24	72
20	7ème voisins	0	24	74
22	9ème voisins	0	24	78



Groupement n°	Sites possibles pour la lacune Sites n°	Nombre	Fréquence d'échange de la lacune et du solvant par site	Fréquence moyenne d'échange de la lacune et du solvant
5	1	4	$W_{11}^1 + 4W_{13}^1 + 5W_{33}^1$	$W_{11}^1 + 4W_{13}^1 + 5W_{33}^1$
6	2	4	$2W_1^1 + 2W_{14}^1 + W_{34}^1 + 6W_3^1$	$\frac{40W_1^1 + 16W_{14}^1 + 4W_{34}^1 + 94W_3^1}{14}$
	3	8	$3W_1^1 + W_{14}^1 + 7W_3^1$	
	4	2	$4W_1^1 + 7W_3^1$	

Figure 20 - Décompte des sauts d'échange de la lacune et du solvant au voisinage des groupements 5 et 6.

Tableau XI

Sauts de type W_1 et W_3

Groupement n°	Contribution à la fréquence de saut du solvant
3	$C_3\ (4W_1 + 7W_3)$
5	$C_5\ (4W_{13}^1 + W_{11}^1 + 5W_{33}^1)$
6	$C_6\ \frac{(40W_1^1 + 16W_{14}^1 + 4W_{34}^1 + 94W_3^1)}{14}$
8	$C_8\ (2W_{11}^2 + 4W_{13}^2 + 4W_{33}^2)$
9	$C_9\ (3W_1^2 + W_{14}^2 + 7W_3^2)$
11	$C_{11}\ (W_{11}^3 + 6\ W_{13}^3 + 3W_{33}^3)$
12	$C_{12}\ \frac{(17W_1^3 + 3W_{14}^3 + 2W_{34}^3 + 33W_3^3)}{5}$
14	$C_{14}\ (2W_{33}^4 + 8W_{13}^4)$
15	$C_{15}\ \frac{(40W_1^4 + 4W_{14}^4 + 4W_{34}^3 + 73W_3^4)}{11}$
17	$C_{17}\ \frac{(48W_1 + 9W_{34}^5 + 75W_3)}{12}$
19	$C_{19}\ \frac{(48W_1 + 6W_{34}^6 + 78W_3)}{12}$
21	$C_{21}\ \frac{(48W_1 + 3W_{34}^7 + 81W_3)}{12}$
23	$C_{23}\ \frac{(48W_1 + W_{34}^9 + 83W_3)}{12}$

Tableau XII

Sauts de type W_4

Groupement n°	Contribution à la fréquence de saut du solvant
2	$C_1\ C_2\ (84\ W_4)$
4	$C_1\ C_4\ (94W_4^1 + 20W_{44}^1)$
7	$C_1\ C_7\ (112W_4^2 + 16W_{44}^2)$
10	$C_1\ C_{10}\ (132W_4^3 + 6W_{44}^3)$
13	$C_1\ C_{13}\ (146W_4^4 + 2W_{44}^4)$
16	$C_1\ C_{16}\ (150\ W_5)$
18	$C_1\ C_{18}\ (156\ W_4)$
20	$C_1\ C_{20}\ (162\ W_4)$
22	$C_1\ C_{22}\ (166\ W_4)$

Tableau XIII

Sauts de type W_o

Groupement n°	Contribution à la fréquence de saut du solvant
1	$12W_oC_1(1-42C_2-54C_4-56C_7-64C_{10}-66C_{13}-68C_{16}$ $-72C_{18}-74C_{20}-78C_{22})$
2	$C_1\ C_2\ (420\ W_o)$
4	$C_1\ C_4\ (534\ W_o)$
7	$C_1\ C_7\ (544\ W_o)$
10	$C_1\ C_{10}\ (630\ W_o)$
13	$C_1\ C_{13}\ (644\ W_o)$
16	$C_1\ C_{16}\ (666\ W_o)$
18	$C_1\ C_{18}\ (708\ W_o)$
20	$C_1\ C_{20}\ (726\ W_o)$
22	$C_1\ C_{22}\ (770\ W_o)$

1.3.2 - Le nombre total de sauts du solvant est divisé par le nombre d'atomes de solvant $1-C_B$, ou ce qui revient au même multiplié par $1 + C_B + C_B^2$. En faisant apparaître la fréquence de saut du solvant dans le solvant pur soit $\Gamma(0) = 12\ W_0\ C_\ell(0)$, et en supposant que le facteur de corrélation f_o n'est pas modifié par la présence du soluté, on trouve :

$$D_A^*(C_B)/D_A^*(0) = \Gamma(C_B)/\Gamma(0) = 1 + b_1\ C_B + b_1'\ C_B^2$$

b_1 est identique à l'expression calculée par Lidiard et vaut

$$-18 + \frac{4\ W_1 + 14\ W_3}{W_0}\ \frac{W_4}{W_3}$$

C'est ce qui nous autorise à dire que ce modèle est bien le prolongement de celui de Lidiard pour des alliages contenant des paires d'atomes de soluté.

L'expression de b_1', trop longue pour être citée dans le texte, est écrite dans le tableau XIV. On constate que b_1 et b_1' sont identiquement nuls lorsque $W_i = W_i^\alpha = W_{ij}^\alpha = W_0$ et $\Delta g = \Delta g_1^\alpha = \Delta g_{11}^\alpha = 0$; ce qui est une condition de cohérence indispensable pour le calcul.

Tableau XIV - Expression de b_1'

$$
\begin{aligned}
b_1' = &- \exp -\Delta g/RT\ (208\ W_1 + 399\ W_3)/W_o \\
&+ \exp -(\Delta E + \Delta g_{11}^1)/RT\ (2W_{11}^1 + 8W_{13}^1 + 10W_{33}^1)/W_o \\
&+ \exp -(\Delta E + \Delta g_1^1)/RT\ (2W_{34}^1 + 20W_1^1 + 8W_{14}^1 + 47W_3^1)/W_o \\
&+ \exp -\Delta g_{11}^2/RT\ (2W_{11}^2 + 4W_{13}^2 + 4W_{33}^2)/W_o \\
&+ \exp -\Delta g_1^2/RT\ (12W_1^2 + 4W_{14}^2 + 28W_3^2)/W_o \\
&+ \exp -\Delta g_{11}^3/RT\ (2W_{11}^3 + 12W_{13}^3 + 6W_{33}^3)/W_o \\
&+ \exp -\Delta g_1^3/RT\ (68W_1^3 + 12W_{14}^3 + 132W_3^3 + 8W_{34}^3)/W_o \\
&+ \exp -\Delta g_{11}^4/RT\ (W_{33}^4 + 4W_{13}^4)/W_o \\
&+ \exp -\Delta g_1^4/RT\ (40W_1^4 + 4W_{14}^4 + 73W_3^4 + 4W_{34}^4)W_o \\
&+ \exp -\Delta g/RT\ (18W_{34}^5 + 4W_{34}^6 + 12W_{34}^7 + W_{34}^9)/W_o \\
&- (12\ \exp -\Delta E/RT + 145)\ (7W_4/W_o - 7) \\
&+ \exp -\Delta E/RT\ (47W_4^1 + 10W_{44}^1 - 57W_o)/W_o \\
&+ (28W_4^2 + 4W_{44}^2 - 32W_o)/W_o \\
&+ (132W_4^3 + 6W_{44}^3 - 138W_o)/W_o \\
&+ (73W_4^4 + W_{44}^4 - 74W_o)/W_o \\
&+ (609W_4 - 609W_o)/W_o \\
&+ 31 + 24\ \exp -\Delta E/RT
\end{aligned}
$$

1.4 - Calcul des fréquences de saut

Le calcul des fréquences de saut par la méthode de Le Claire exige la connaissance du potentiel électrostatique autour d'un doublet d'impuretés. Nous avons choisi un potentiel de Thomas-Fermi qui semble raisonnable pour expliquer la diffusion dans l'argent. L'équation à laquelle obéit ce potentiel est de la forme :

$$\nabla^2 V = K(E_F + V)^{3/2} - KE_F^{3/2} \qquad \text{où} \quad K = Cte$$

Sa solution ne peut être que numérique. L'annexe E donne la méthode utilisée pour résoudre numériquement cette équation différentielle dans le cas à symétrie sphérique (potentiel autour d'un atome de soluté) et cylindrique (potentiel autour de deux impuretés placées sur Oz).

On peut se faire une idée intuitive des effets d'interférence obtenus en calculant en tout point du plan le rapport R

$$R = V/(V_1 + V_2)$$

où V est le potentiel calculé dans le cas cylindrique au point M (r_1 r_2)
$V_1(r_1)$ et $V_2(r_2)$ les potentiels causés par les deux atomes de soluté supposés isolés, aux distances r_1 et r_2.

En traçant les courbes "équi R" pour différentes valeurs de la distance 2 d entre les deux atomes de soluté on met en évidence :

- 2 régions sur l'axe et à l'extérieur du doublet où $R < 1$
- 1 région sur l'axe et entre les deux atomes de soluté, où $R > 1$.

La figure 21 représente cet effet pour deux impuretés bivalentes dans l'argent, à une distance interatomique l'une de l'autre.

On voit qualitativement que cette carte de potentiel légitime a postériori le choix des fréquences de saut nécessaires au calcul.

Dans le modèle de Thomas-Fermi, l'écran d'électrons au voisinage du doublet est renforcé entre les deux impuretés, aux dépens du pourtour.

Les valeurs numériques des chaleurs d'activation sont rassemblées dans l'Annexe E.

I.5 - Confrontation des résultats aux expériences

Les valeurs de b_1' obtenues par le calcul pour 4 valeurs de Z (valence relative du soluté par rapport à l'argent) sont rangées dans le tableau XV. Les valeurs expérimentales de b_1' sont déterminées de la façon suivante :

- pour les solutés Cd et In, la connaissance des coefficients d'autodiffusion de l'argent dans les alliages de teneurs comprises entre 0 % et 25 % permet d'ajuster une loi empirique de la forme :

$$D_{A^*}(C_B) = D_{A^*}(0) \exp (b_1 C_B)$$

Dans ce cas nous prendrons $b_1' = b_{1/2}^2$.

- pour les solutés Zn, Sb, Pb, les coefficients d'autodiffusion de l'argent

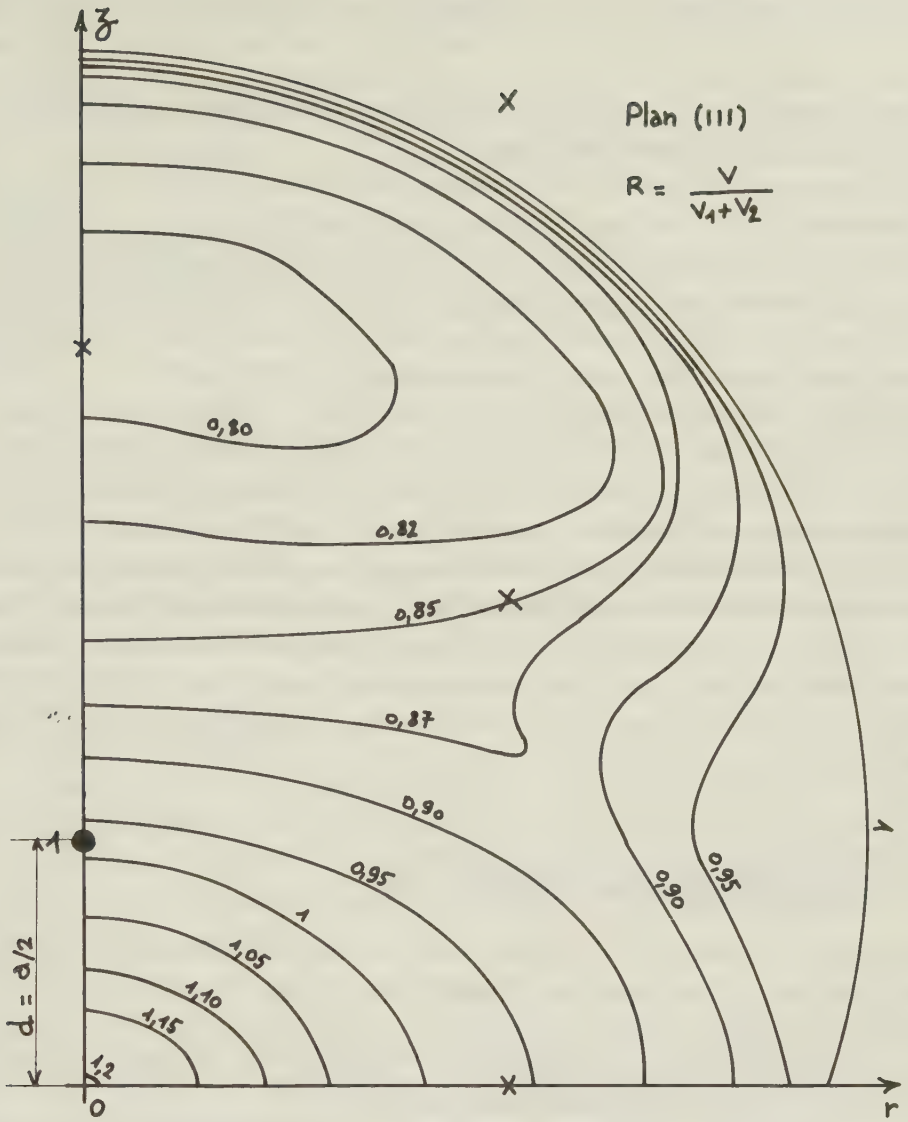


Figure 21 - Courbes "équi R" -(Atomes de soluté 1er voisins)

Tableau XV - Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de b_1' dans des alliages à base Ag :

Réf.	Soluté	Z	b_1' exp	b_1' théo.	
[6]	Zn	1	45	- 20	
[17]	Cd	1	24	- 20	
[17]	In	2	85	- 86	T = 1 000 K
[29]	Tl	2	51	- 86	
[30]	Pb	3	1250	-120	
[31]	Sb	4	1000	-170	

ont été mesurés dans des domaines de concentration plus restreints, (entre 0 et 5%). Nous avons ajusté un développement parabolique, le coefficient du terme en C_B^2 donnera b_1'.

Nous constatons que le calcul prévoit un coefficient b_1' de signe contraire à celui tiré des résultats expérimentaux.

Nous proposons ci-dessous une interprétation de ce désaccord.

Pour comparer les résultats théoriques et expérimentaux, il faudrait en toute rigueur mettre en évidence un écart à la loi de Lidiard entre 0 % et 1 % de soluté, ce qui est impossible compte tenu de la précision courante des mesures. Les coefficients b_1' calculés et mesurés rendent compte d'une variation du coefficient d'autodiffusion dans deux domaines de concentration différents : il est donc normal qu'ils ne soient pas égaux en module. On s'attendrait cependant à ce qu'ils aient le même signe, ce qui n'est pas le cas. Nous attribuons cet échec à la raison suivante ; une paire d'atomes de soluté représente vraisemblablement une trop grosse perturbation pour être correctement décrite par le modèle de Thomas-Fermi. Rappelons que ce modèle n'est valable que pour une petite perturbation et dans des régions où le potentiel ne varie pas trop vite, ce qui n'est pas le cas au voisinage immédiat du doublet. Il reste donc à trouver une méthode de calcul permettant d'estimer (ne serait-ce que par une forme asymptotique) un potentiel plus réaliste autour du doublet. Les tentatives faites dans cette voie montrent que le problème est très complexe [32].

II - EFFET DU SOLUTE SUR L'HETERODIFFUSION

II.1 - Lidiard dans son modèle d'alliage dilué ne prévoit aucun effet du soluté sur l'hétérodiffusion ; l'alliage est supposé en effet de teneur C_B suffisamment faible pour que la probabilité de trouver à l'équilibre des paires d'atomes de soluté, soit négligeable. Par conséquent la fréquence de saut du soluté est W_2 dans tous les cas : elle est donc indépendante de C_B.

Expérimentalement on constate pourtant dans de nombreux cas [25, 26] que le coefficient d'hétérodiffusion $D_B^*(C_B)$ varie linéairement avec C_B conformément à la relation :

$$D_B^*(C_B) = D_B^*(0)\ (1 + B\ C_B)$$

où $D_B^*(C_B)$ et $D_B^*(0)$ sont les coefficients d'hétérodiffusion dans l'alliage $\underset{\sim}{A}$-B et dans le métal A pur respectivement. L'effet est du même ordre de grandeur qu'en autodiffusion : il se manifeste même dans des alliages dont la teneur est inférieure à 1 % et qui sont justifiables a priori du raisonnement précédent.

Quand Lidiard dit que la probabilité de trouver des paires d'atomes de soluté est négligeable, il convient de se demander devant quoi.

En autodiffusion, le décompte des sauts du solvant fait intervenir des lacunes libres (n_ℓ), des lacunes appariées avec un atome de soluté ($p\ N_B$). Les lacunes appariées avec deux atomes de soluté ont une probabilité d'existence de l'ordre de $p\ N_B^2$: leur contribution à l'autodiffusion est du second ordre en C_B par rapport à celle des lacunes libres et est donc négligeable devant cette dernière.

En hétérodiffusion le décompte des sauts du soluté fait intervenir des lacunes appariées avec un atome de soluté (p N_B). Les lacunes appariées avec deux atomes de soluté ($\simeq$ p N_B^2) ont une contribution à l'hétérodiffusion du premier ordre en C_B par rapport à celle des lacunes appariées avec un seul atome de soluté : elles ne sont donc plus négligeables contrairement au cas de l'autodiffusion.

Miller [27] a proposé une première expression de B en faisant les restrictions suivantes :

- la fréquence de saut du soluté est toujours W_2
- l'énergie d'interaction ΔE entre atomes de soluté est nulle
- le facteur de corrélation pour l'hétérodiffusion f_{B*} ne dépend pas de C_B.

Il trouve :

$$B = 11 \ (\exp - b/RT - 1)$$

où b est l'énergie de liaison d'un atome de soluté avec une paire lacune-soluté. Avec nos approximations (cf.I.1) $b \simeq \Delta g$.

L'introduction des fréquences de saut W_{12}, W_{23}^{α}, W_{24}^{α} et d'une énergie ΔE différente de zéro nous permet de lever deux des restrictions de la formule de Miller et de calculer une expression de B qui est plus cohérente avec le modèle d'interaction à courte distance que nous avons utilisé.

II.2 - Calcul du coefficient B

La fréquence de saut $\Gamma_{B*}(C_B)$ d'un atome B* dans l'alliage est toujours définie comme le nombre moyen de sauts que fait cet atome en une seconde : $\Gamma_{B*}(C_B)$ est aussi la fréquence de saut de B puisque B et B* ont les mêmes propriétés.

Si $(W_2)_i$ est la fréquence totale de saut de B dans le groupement i en concentration C_i, nous aurons :

$$\Gamma_B(C_B) = \sum_i C_i (W_2)_i / C_B$$

Les valeurs des C_i ont été données dans le tableau VIII.Les produits $C_i(W_2)_i$ sont portés dans le tableau XVI. En divisant $\Gamma_B(C_B)$ par $\Gamma_B(0)$, fréquence de saut de B dans le métal A pur nous obtenons :

$$\Gamma_B(C_B)/\Gamma_B(0) = 1 + B \ C_B$$

où $\Gamma_B(0) = 12 \ W_2 \exp - \frac{g+\Delta g}{RT}$

L'expression de B est donnée dans le tableau XVII : on constate qu'elle est identiquement nulle si $W_2^{\alpha} = W_{2j}^{\alpha} = W_0$ et $\Delta E = \Delta g_{11}^{\alpha} = \Delta g_1^{\alpha} = \Delta g = 0$.

Si l'on suppose comme Miller [27] que le facteur de corrélation f_{B*} ne dépend pas de C_B aux faibles concentrations, nous aurons :

$$\Gamma_B(C_B)/\Gamma_B(0) = D_B*(C_B)/D_B*(0) = 1 + B \ C_B$$

Les valeurs calculées de B sont reportées dans le tableau XVIII et confrontées aux résultats expérimentaux dans plusieurs alliages à base d'argent. Les chaleurs d'activation des sauts W_2 et W_{2j}^{α} sont données dans l'annexe E.

Remarque : Stark [28] a calculé la variation du facteur de corrélation f_{B*} en

Tableau XVI

Contribution des différents groupements à la fréquence de saut du soluté

Groupement n°	Contribution aux sauts du soluté
3	$C_3\ W_2$
5	$2\ C_5\ W_{12}^1$
6	$C_6\ (4W_{24}^2 + 8W_{24}^3 + 2W_{24}^4)/14$
8	$2\ C_8\ W_{23}^2$
9	$C_9\ W_2^2$
11	$2\ C_{11}\ W_{23}^3$
12	$C_{12}\ W_2^3$
14	$2\ C_{14}\ W_{23}^4$
15	$C_{15}\ W_2^4$
17	$C_{17}\ W_2$
19	$C_{19}\ W_2$
21	$C_{21}\ W_2$
23	$C_{23}\ W_2$

Tableau XVII - Expression de B

$$
\begin{aligned}
B = &- 53 \\
&+ 4\ \exp-(\Delta E+\Delta g_{11}^1-\Delta g)/RT\ \ W_{12}^1/W_2 \\
&+ \exp-(\Delta E+\Delta g_1^1-\Delta g)/RT\ \ (2W_{24}^2+4W_{24}^3+W_{24}^4)/W_2 \\
&+ 2\ \exp-(\Delta g_{11}^2-\Delta g)/RT\ \ W_{23}^2/W_2 \\
&+ 4\ \exp-(\Delta g_1^2-\Delta g)/RT\ \ W_2^2/W_2 \\
&+ 4\ \exp-(\Delta g_{11}^3-\Delta g)/RT\ \ W_{23}^3/W_2 \\
&+ 20\ \exp-(\Delta g_1^3-\Delta g)/RT\ \ W_2^3/W_2 \\
&+ \exp\ -(\Delta g_{11}^4-\Delta g)/RT\ \ W_{23}^4/W_2 \\
&+ 11\ \exp-(\Delta g_1^4-\Delta g)/RT\ \ W_2^4/W_2
\end{aligned}
$$

fonction de la concentration en soluté. Il a montré qu'elle était toujours plus faible que celle de la fréquence de saut du soluté, et que c'est cette dernière qui détermine toujours le sens de variation du coefficient d'hétérodiffusion.

Tableau XVIII - Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de B dans des alliages à base Ag :

Réf.	Soluté	Z	B exp.	B théo.	T = 1 000 K
[17]	Cd	1	5,5	0,5	
[17]	In	2	8,5	3,8	
[29]	Tl	2	50	3,8	
[30]	Ge	3	15	8	
[30]	Pb	3	50	8	
[31]	Sb	4	10	12	

II.3 - Résultats

Les résultats du calcul sont reportés dans le tableau XVIII. Sans que l'on puisse tirer des résultats expérimentaux une corrélation bien nette entre la valeur de B et celle de Z, on constate cependant que le calcul prévoit un effet du bon signe et d'un ordre de grandeur raisonnable. Il est probable qu'un calcul plus rigoureux des effets d'interférence entre les deux potentiels donnerait un effet plus important.

Il reste à expliquer pourquoi le calcul prévoit raisonnablement l'effet du soluté sur l'hétérodiffusion alors qu'il n'a pas pu le faire pour l'autodiffusion. Nous avons vu plus haut (1ère partie, § III.7) que le modèle de Le Claire ne permettait pas un calcul très précis des fréquences de saut. Nous pensons que toutes les erreurs se cumulent de façon beaucoup plus grave pour le coefficient b_1' (autodiffusion) que pour le coefficient B (hétérodiffusion) : b_1' est en effet fonction de 42 fréquences de saut (tableau XIV) tandis que B n'est fonction que des 11 fréquences restantes (tableau XVII).

L'approche des alliages concentrés par des extensions successives du modèle de Lidiard semble elle-même contestable pour deux raisons, l'une de mathématique, l'autre de principe :

- Pour des raisons de dénombrement intervenant dans le calcul de l'entropie de configuration, les groupements introduits doivent être suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas se chevaucher (ce qui fausserait le calcul). On constate à la fin du calcul que l'intervalle de concentration exploré par le modèle est plus petit que celui du modèle de Lidiard, alors qu'on s'attendait à l'inverse.

- Décrire un alliage concentré comme alliage dilué auquel on rajoute des groupements de soluté de plus en plus compliqués, c'est supposer implicitement que l'on peut isoler des intervalles de concentration caractérisés par l'apparition d'un nouveau type de groupement et d'un seul. Par exemple :

. entre 0 % et 1 % de soluté on trouve essentiellement des atomes de soluté isolés, les doublets étant négligeables,

. entre 1 % et 2 % de soluté, on trouve essentiellement des atomes de soluté isolés et des doublets, les triplets étant négligeables... etc.

Un rapide calcul permet d'évaluer les concentrations des doublets, triplets ... Si à 1 %, les doublets sont négligeables devant les atomes de soluté isolés, à 2 % ils ne le sont plus : on constate simultanément que les triplets ne sont pas négligeables devant les doublets (tableau XIX). Le calcul est a fortiori valable dans un alliage où les atomes de soluté s'attirent.

Même si cette difficulté est surmontable, on constate qu'on ne peut pas, avec cette méthode, décrire des alliages contenant plus de 20 % de soluté. Essam et Sykes [33] ont montré qu'à partir de cette limite des 20 %, la probabilité de trouver dans le cristal un agrégat de taille infinie n'est pas nulle, ce qui rend le calcul caduc.

Tableau XIX

Concentration des atomes de soluté isolés P_1, des doublets P_2, des triplets P_3, des quadruplets P_4 dans un alliage aléatoire.

C_B at %	1	2	3	4
$P_1 = C_B\ (1-12C_B+66C_B^2-220C_B^3\ldots)$	0,88 %	1,46 %	2,1 %	2,4 %
$P_2 = 6C_B^2(1-18C_B+153C_B^2\ \ldots)$	0,05 %	0,17 %	0,33 %	0,46 %
$P_3 = \begin{matrix} 8C_B^3(1-22C_B\ldots) \\ +12C_B^3(1-23C_B\ldots) \\ +30C_B^3(1-24C_B\ldots) \end{matrix}$	0,005 %	0,024 %	0,06 %	0,13 %
$P_4 = 475\ C_B^4(1\ -\ \ldots)$	-	0,008 %	0,016 %	0,04 %

TROISIEME PARTIE

MODELE QUASICHIMIQUE DE DIFFUSION DANS LES ALLIAGES CONCENTRES

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons mis en lumière une difficulté inhérente à la méthode utilisée. Comme premier pas pour nous rapprocher des alliages concentrés, nous avons introduit des agrégats contenant deux atomes de soluté : ce progrès a été contrebalancé par la méthode de calcul de l'entropie de configuration qui exige en effet que les agrégats introduits soient suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas se chevaucher. Il en résultait que la limite de validité du modèle était toujours de 1 % en soluté. Il faut donc employer une méthode permettant le calcul de la fonction de partition de l'alliage dans le cas où les groupements introduits pour le décrire se chevauchent. C'est pour cette raison qu'un modèle de type quasichimique paraît apte à résoudre le problème.

Nous rappelons d'abord les hypothèses, et les limites des modèles quasichimiques. Nous appliquerons ensuite la méthode générale au cas particulier de la diffusion.

I - HYPOTHESES DE BASE ET LIMITES DU MODELE QUASICHIMIQUE

La méthode générale consiste à calculer la fonction de partition de l'alliage pour en déduire par les relations classiques l'enthalpie de mélange etc... La fonction de partition F.P. se calcule comme :

$$F.P. = \sum_i g(E_i)\ e^{-E_i/kT}$$

où E_i sont les niveaux d'énergie possibles pour le système
$g(E_i)$ est le facteur de dégénérescence correspondant à E_i = c'est le nombre de configurations distinctes ayant la même énergie E_i.

L'hypothèse de base est que les degrés de liberté relatifs aux positions des atomes A, B et des lacunes L sur le réseau sont indépendants des degrés de liberté relatifs à leurs vibrations et leurs propriétés "internes". Les énergies correspondant à ces degrés de liberté sont additives ; l'énergie de configuration ne dépend que des énergies de liaison des divers atomes entre eux et de leurs positions respectives sur le réseau. La fonction de partition s'écrit alors :

$$F.P. = \Omega_{conf.}\ \Omega_{int.}$$

La deuxième hypothèse consiste à négliger la variation de $\Omega_{int.}$ avec la

concentration de l'alliage. Les approximations nécessaires au calcul de $\Omega_{conf.}$ sont en fait suffisamment grossières pour que cette deuxième hypothèse apparaisse comme une bonne approximation. Certains auteurs essayent cependant de calculer une fonction de partition d'origine vibratoire [34].

La deuxième hypothèse dans le cas de la diffusion limite l'emploi du modèle quasichimique : elle impose en effet des termes d'entropie de formation et de migration de la lacune constants sur toute l'étendue de la solution solide, ce qui est infirmé par l'expérience. C'est pourquoi ce modèle quasichimique sera surtout utilisé pour prévoir les chaleurs d'activation de diffusion plutôt que les coefficients de diffusion.

II - APPLICATION DE LA METHODE QUASICHIMIQUE A LA DIFFUSION

II.1 - Introduction des "atomes et lacunes entourés"

Conformément à la méthode générale, il nous faut introduire un support énergétique élémentaire pour décrire l'énergie potentielle de configuration de la solution. Pour la solution solide ternaire A-B-L qui nous intéresse, ce qupport élémentaire sera "l'atome entouré" (ou la "lacune entourée"). Cette entité nouvelle, introduite par Mathieu [35]désigne un atome (ou une lacune) dans le champ de force de ses z premiers voisins, z étant le nombre de coordinance.

Nous supposons que l'énergie potentielle portée par chaque atome entouré :

- dépend du nombre et de la nature de ses douze premiers voisins
- est fonction linéaire de la composition de son entourage
- est indépendante de la position relative des douze atomes voisins sur l'entourage.

Ces hypothèses sont compatibles avec un formalisme utilisant des énergies de paire E_{AA}, E_{BB}, E_{AB} indépendantes de la composition de l'alliage et de sa température.

Soient N_A, N_B, N_L, $N_S = N_A + N_B + N_L$ les nombres d'atomes A, d'atomes B, de lacunes et de sites du réseau.

Nous convenons de désigner par :

- $N_S\, C_{12}^{\ell}\, C_{12-\ell}^{j}\, m_{j\ell}$ le nombre des atomes entourés de centre A et dont l'entourage est constitué par ℓ lacunes, j atomes B, 12-j-ℓ atomes A. L'énergie $E_{j\ell}$ attachée à cet atome entouré sera :

$$E_{j\ell} = \frac{1}{2}\,[12\,E_{AA} + j(E_{AB} - E_{AA}) - \ell E_{AA})$$

Le facteur $C_{12}^{\ell}\, C_{12-\ell}^{j}$ tient compte de toutes les permutations de ℓ lacunes et j atomes B sur les douze sites de l'entourage.

- $N_S\, C_{12}^{\ell'}\, C_{12-\ell'}^{i}\, p_{i\ell'}$ le nombre des atomes entourés de centre B et dont l'entourage est constitué par ℓ' lacunes, i atomes A, 12-iℓ' atomes B. L'énergie $E_{i\ell'}$ sera donnée par :

$$E_{i\ell'} = \frac{1}{2}\,(12E_{BB} + i\,(E_{AB}-E_{BB}) - \ell' E_{BB})$$

- $N_S\, C_{12}^{m}\, C_{12-m}^{n}\, q_{mn}$ le nombre des lacunes entourées de centre L et dont

l'entourage est constitué par m atomes A, n atomes B, 12-m-n lacunes. Dans ce type de modèle la lacune ne porte aucune énergie. C'est la condition de minimisation de l'enthalpie libre G du système $dG/dN_L = 0$ qui donnera l'énergie de formation apparente de la lacune.

Les nombres respectifs d'atomes entourés doivent satisfaire cinq bilans ; les atomes A, B, L sont comptés chacun une fois comme centres d'atomes entourés, douze fois comme appartenant aux entourages des atomes entourés adjacents.

Bilan 1 :

$$N_S \Sigma C_{12}^{\ell} C_{12-\ell}^{j} m_{j\ell} = N_S C_A$$

Bilan 2 :

$$N_S \Sigma C_{12}^{\ell'} C_{12-\ell'}^{i} p_{i\ell'} = N_S C_B$$

Bilan 3 :

$$N_S \Sigma C_{12}^{m} C_{12-m}^{n} q_{mn} = N_S (1-C_A-C_B) = N_S C_L$$

Bilan 4 :

$$\ell_A = \Sigma C_{12}^{\ell} C_{12-\ell}^{j} m_{j\ell}(12-j-\ell) + \Sigma C_{12}^{\ell'} C_{12-\ell'}^{i} p_{i\ell'}(i) + \Sigma C_{12}^{m} C_{12-m}^{n} q_{mn}(m) - 12 C_A = 0$$

Bilan 5 :

$$\ell_B = \Sigma C_{12}^{\ell} C_{12-\ell}^{j} m_{j\ell}(j) + \Sigma C_{12}^{\ell'} C_{12-\ell'}^{i} p_{i\ell'}(12-i-\ell') + C_{12}^{m} C_{12-m}^{n} q_{mn}(n) - 12 C_B = 0$$

Le dernier bilan relatif aux lacunes est une combinaison linéaire des précédents et est inutile.

L'énergie potentielle de configuration sera enfin estimée comme la somme des énergies potentielles portées par chaque atome entouré soit :

$$E(m_{j\ell}, p_{i\ell'}) = N_S(\Sigma C_{12}^{\ell} C_{12-\ell}^{j} m_{j\ell} E_{j\ell} + \Sigma C_{12}^{\ell'} C_{12-\ell'}^{i} p_{i\ell'} E_{i\ell'})$$

Nous donnons dans l'annexe F la démarche permettant de calculer les nombres $m_{j\ell}$, $p_{i\ell'}$ et q_{mn} et, par suite, la fonction de partition de l'alliage.

La démarche précédente a considéré implicitement que le nombre de lacunes entourées N_L était un paramètre au même titre que N_A et N_B. Pour obtenir N_L, on écrit qu'il minimise l'enthalpie libre du système $G = -kT \text{ Log } \Omega_{conf.}$. Le calcul est effectué dans l'annexe G : il donne l'énergie de formation E_F de la lacune dans le modèle de l'atome entouré. Nous remarquons que l'énergie de formation de la lacune dans le métal A pur et B pur se réduit respectivement à $-6 E_{AA}$ et $-6 E_{BB}$, ce qui est bien en accord avec les modèles utilisant des énergies de paires.

II.2 - Description des barrières de saut

Dans la théorie de l'état activé, la barrière de saut est définie comme la différence entre l'énergie totale du cristal lorsque l'atome diffusant est en position de col, et l'énergie totale du cristal lorsque l'atome est en position stable.

L'énergie du cristal en position stable est $E(m_{j\ell}, p_{i\ell'}, q_{mn})$.

On considère un atome A entouré pour lequel $\ell \geq 1$.

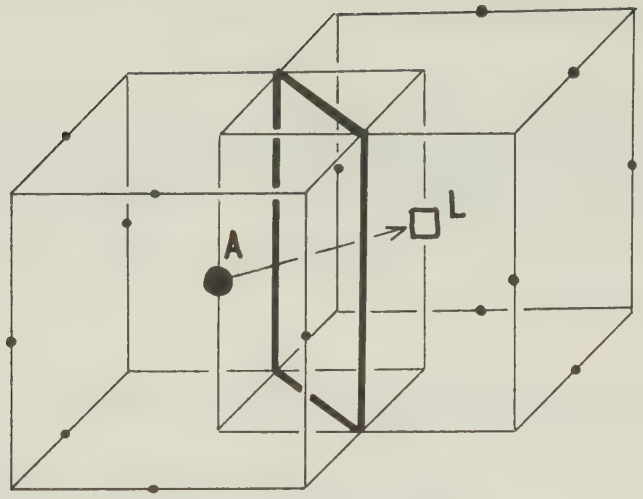


Figure 22 - Fenêtre rectangulaire formée par les quatre voisins de la position de col (réseau CFC)

Pour s'échanger avec une lacune de son entourage, l'atome A doit rompre les (12-ℓ) liaisons le retenant à son entourage : le cristal perd alors 2 $E_{j\ell}$. L'atome A doit ensuite traverser une fenêtre rectangulaire portant j_c atomes B, ℓ_c lacunes et 4-j_c-ℓ_c atomes A. Le cristal regagne l'énergie E_{col}. (figure 22).

Comme pour l'énergie potentielle de l'atome entouré, nous supposons que E_{col}

- dépend du nombre et de la nature de ses quatre voisins de col
- est fonction linéaire de la composition du col
- est indépendante de la position relative des atomes sur le col.

Ces hypothèses sont compatibles avec un formalisme utilisant des énergies de paire en position de col E^c_{AA}, E^c_{AB}, E^c_{BB}, indépendantes de la concentration de l'alliage et de la température. Notons que cette idée d'énergie de paire en position de col n'est pas nouvelle [36 à 39]. Elle a déjà été utilisée par plusieurs auteurs pour étudier la cinétique de mise en ordre à courte distance dans les alliages concentrés.

Soit j_c et ℓ_c le nombre des atomes B et des lacunes sur le sol :

$$E_{col} = j_c\, E^c_{AB} + (4-j_c-\ell_c)\, E^c_{AA}$$

L'énergie du cristal lorsque l'atome A est en position de col est alors E + E_{col} - 2 $E_{j\ell}$. La barrière de saut est E_{col} - 2 $E_{j\ell}$ et la fréquence de saut $W(j,j_c,\ell,\ell_c)$ correspondante sera proportionnelle à exp - $(E_{col} - 2\,E_{j\ell})/kT$.

II.3 - Calcul des fréquences moyennes de saut des atomes A et B dans l'alliage concentré

La fréquence moyenne de saut $\overline{\Gamma}_A$ des atomes A est par définition le quotient du nombre total d'échanges A $\rightleftarrows$ L en une seconde par le nombre total d'atomes A, soit :

$$\overline{\Gamma}_A \alpha \sum_{\substack{j,\ell \\ j_c,\ell_c}} \frac{N_S}{N_A} C_{12}^{\ell} C_{12-\ell}^{j} \overline{m}_{j\ell} W(j,j_c,\ell,\ell_c)$$

Nous avons établi (annexe F) que les quantités $\overline{m}_{j\ell}$ à l'équilibre étaient proportionnelles à $(C_L)^{\ell}$. On convient de négliger dans la suite du calcul toutes les configurations contenant plus d'une lacune. La sommation ci-dessus sera réduite aux seuls termes de la forme m_{j1}.

Il faut ensuite déterminer, parmi les 12 $C_{11}^{j}\ \overline{m}_{j1}$ atomes A entourés, ceux qui ont j_c atomes B sur la fenêtre du col : un calcul simple d'analyse combinatoire montre qu'ils sont en nombre égal à $C_4^{j_c}\ C_7^{j-j_c}$. Nous vérifions évidemment que $\sum_{j_c} C_4^{j_c}\ C_7^{j-c_c} = C_{11}^{j}$

La sommation est alors facile à calculer.

En posant :

. $\alpha = \exp E_{AA}/2\ kT$ $\qquad \beta = \exp E_{BB}/2\ kT$ $\qquad \lambda = \exp E_{AB}/2\ kT$

. $\alpha' = \exp E_{AA}^{c}/kT$ $\qquad \beta' = \exp E_{BB}^{c}/kT$ $\qquad \lambda' = \exp E_{AB}^{c}/kT$

. Γ_{A_o} la fréquence de saut de l'atome A dans le métal A pur soit

$$\Gamma_{A_o} \alpha \exp-(4E_{44}^{c} - 17E_{AA})/kT$$

nous trouvons enfin :

$$\overline{\Gamma}_A = 12\ \Gamma_{A_o} \frac{\lambda^{12}\ (\lambda X_2+\alpha X_1)^7\ (\lambda\alpha' X_2+\alpha\lambda' X_1)^4\ C_L}{\alpha^{22}(\lambda')^4\ (\alpha X_2+\lambda X_1)^{12}}$$

où C_L est la concentration de lacunes dans l'alliage

X_1 et X_2 des fonctions de C_B, C_A, α, β, λ qui ont été calculées dans l'annexe F.

On trouve évidemment en échangeant A et B, α et β, α' et β', X_1 et X_2 l'expression de la fréquence de saut de B dans le même alliage soit :

$$\overline{\Gamma}_B = 12\ \Gamma_{B_o} \frac{\lambda^{12}\ (\lambda X_1+\beta X_2)^7\ (\lambda\beta' X_1+\beta\lambda' X_2)^4\ C_L}{\beta^{22}(\lambda')^4\ (\beta X_1+\lambda X_2)^{12}}$$

Ces expressions seront utilisées dans la suite pour le calcul des chaleurs d'activation de diffusion de A et B dans l'alliage, en négligeant dans le modèle la variation du facteur de corrélation en fonction de la température, ce qui est une approximation raisonnable, nous prendrons :

$$Q_A = -k \frac{\partial \mathrm{Log}\overline{\Gamma}_A}{\partial 1/T} \qquad \text{et} \qquad Q_B = -k \frac{\partial \mathrm{Log}\overline{\Gamma}_B}{\partial 1/T}$$

Nous constatons dans ce modèle que :

- le terme de concentration de lacune intervient multiplicativement
- les chaleurs Q_A et Q_B sont fonctions de la température

- les expressions des chaleurs d'activation pour la diffusion dans A et B pur sont très simples. En effet, nous désignons par :

Q_{AA} : chaleur d'activation pour la diffusion de A dans A pur
Q_{AB} : chaleur d'activation pour la diffusion de A dans B pur
Q_{BA} : chaleur d'activation pour la diffusion de B dans A pur
Q_{BB} : chaleur d'activation pour la diffusion de B dans B pur.

Nous obtenons, en nous aidant des résultats démontrés dans les annexes F et G :

$$Q_{AA} = 4\ E^c_{AA} - 11\ E_{AA} - 6\ E_{AA}$$

$$Q_{BB} = 4\ E^c_{BB} - 11\ E_{BB} - 6\ E_{BB}$$

$$Q_{AB} = 4\ E^c_{AB} - 11\ E_{AB} - 11\ E_{BB}/2 - E_{AB}/2$$

$$Q_{BA} = 4\ E^c_{AB} - 11\ E_{AB} - 11\ E_{AA}/2 - E_{AB}/2$$

On constate à l'examen de Q_{AB} que le terme d'énergie de formation de la lacune au voisinage d'un atome A est en accord avec l'interprétation usuelle : pour former la lacune il a fallu en effet arracher un atome B au voisinage de A i.e. fournir l'énergie $-(11\ E_{BB} + E_{AB})$ et replacer cet atome B en surface dans un cran de même composition i.e. récupérer

$$-\left(\frac{11\ E_{BB} + E_{AB}}{2}\right)$$

III - DETERMINATION DES ENERGIES DE PAIRES EN POSITION STABLE ET EN POSITION DE COL

Les énergies de paires introduites dans notre modèle sont déterminées en ajustant, par un critère des moindres carrés, l'expression théorique aux résultats expérimentaux. Les alliages disposant de suffisamment de données expérimentales pour se prêter à cet ajustement sont en nombre réduit : Au-Ag [40], Au-Ni [41, 42], Cu-Ni [43], Co-Ni [44], Fe-Pd [45].

A cet endroit, il faut s'assurer que le calcul prévoit correctement les variations des chaleurs d'activation en fonction de la concentration de l'alliage et que les énergies de paires E_{AA}, E_{BB}, E_{AB} sont en accord avec les propriétés thermodynamiques des alliages données par l'expérience. Nous passons en revue les trois alliages soumis à l'ajustement.

III.1 - Alliage Au-Ag

Les mesures d'enthalpie de mélange [46] montrent que la solution est quasi-régulière : l'énergie d'échange $E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}$ est fonction linéaire de la concentration, le fait qu'elle soit négative indique une déviation négative par rapport à l'idéalité.

La figure 23 montre que notre modèle reproduit qualitativement les chaleurs d'activation pour la diffusion des traceurs Au et Ag bien que les énergies de paires introduites soient constantes. Le tableau XX donne les valeurs des énergies de

paires en position stable et en position de col. On constate que l'énergie d'échange est négative conformément à l'expérience. On constate également que les énergies de formation de la lacune dans l'argent et l'or pur sont assez bien représentées par $-6\ E_{Ag-Ag}$ et $-6\ E_{Au-Au}$.

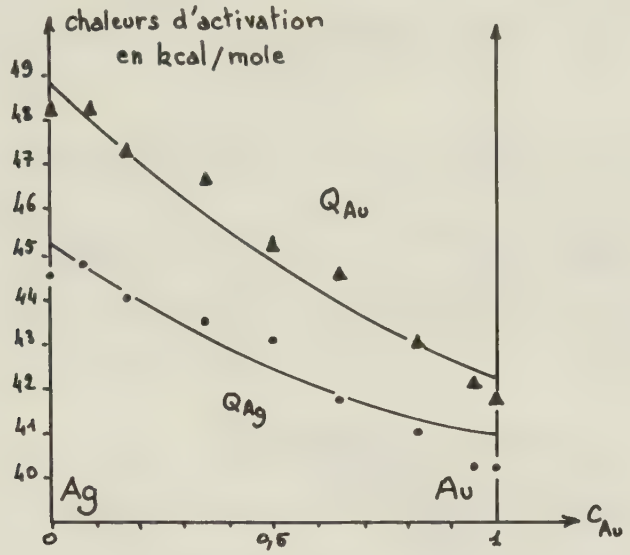


Figure 23 - Ajustement du modèle quasichimique (—) aux chaleurs d'activation expérimentales de l'or ▲ et de l'argent ●

Tableau XX

Energies de paires (kcal/mole) déterminées par ajustement

$E_{Au\ Au} = -3,95$	$E^{c}_{Au\ Au} = -6,1$	$-6\ E_{Au\ Au} = 23,7$
$E_{Au\ Ag} = -4,65$	$E^{c}_{Au\ Ag} = -8,3$	$-6\ E_{Ag\ Ag} = 30,9$
$E_{Ag\ Ag} = -5,15$	$E^{c}_{Ag\ Ag} = -10,6$	

III.2 - Alliages Au-Ni et Cu-Ni

Leurs propriétés thermodynamiques ont fait l'objet de nombreuses publications, parfois contradictoires [47, 48, 49, 50].

- L'alliage Au-Ni présente une enthalpie de mélange fortement positive et une déviation positive des coefficients d'activité par rapport à l'idéalité. Si tous les auteurs sont d'accord sur l'existence d'une courbe de démixtion à l'état solide en-dessous de 800°C, leurs études des solutions solides au-dessus de 800°C donnent des résultats contradictoires : certains pensent mettre en évidence de l'ordre à courte distance et même l'existence d'une phase ordonnée $AuNi_3$ [48] ; d'autres pensent mettre en évidence une tendance à la ségrégation [50]. Des calculs

effectués à partir du diagramme de phase montrent que la solution à l'état liquide est pratiquement idéale : si la démixtion à l'état solide était provoquée par une attraction préférentielle des atomes d'or entre eux, et de nickel entre eux, la solution liquide devrait refléter la même tendance au rassemblement, ce qui n'est pas vérifié. Il faut donc attribuer la démixtion à l'état solide à une autre cause : certains auteurs [48] pensent que l'énergie de distorsion élastique du réseau, causée par la différence des rayons atomiques de l'or et du nickel (près de 15 % soit le maximum autorisé par la règle de Hume-Rothery) est responsable de la démixtion à basse température.

- L'alliage Cu-Ni [49] présente une enthalpie de mélange positive et beaucoup plus faible que l'alliage Au-Ni. Des mesures récentes de cinétique de mise en ordre dans ces alliages, semblent indiquer une tendance à la ségrégation [51]. A l'inverse de l'alliage précédent, les rayons atomiques du nickel et du cuivre sont très peu différents. L'ajustement permis par le modèle quasi-chimique reste mauvais (figures 24, 25).

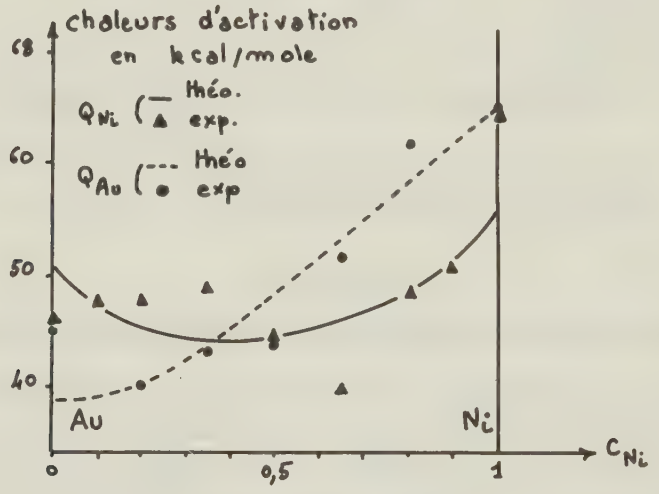


Figure 24 - Ajustement du modèle quasi-chimique aux chaleurs d'activation expérimentales de l'or ● et du nickel ▲

Tableau XXI

Energies de paires (kcal/mole) déterminées par ajustement

$E_{Au\ Au} = -2,70$	$E^c_{Au\ Au} = -1,8$
$E_{Au\ Ni} = -3,50$	$E^c_{Au\ Ni} = -0,60$
$E_{Ni\ Ni} = -4,64$	$E^c_{Ni\ Ni} = -6,30$

L'ajustement de notre modèle de diffusion aux résultats expérimentaux sur ces deux systèmes, montre qu'on ne peut pas trouver des énergies de paires permettant de retrouver les variations des chaleurs d'activation déterminées par l'expérience. Les tableaux XXI et XXII montrent ce que donne un tel ajustement.

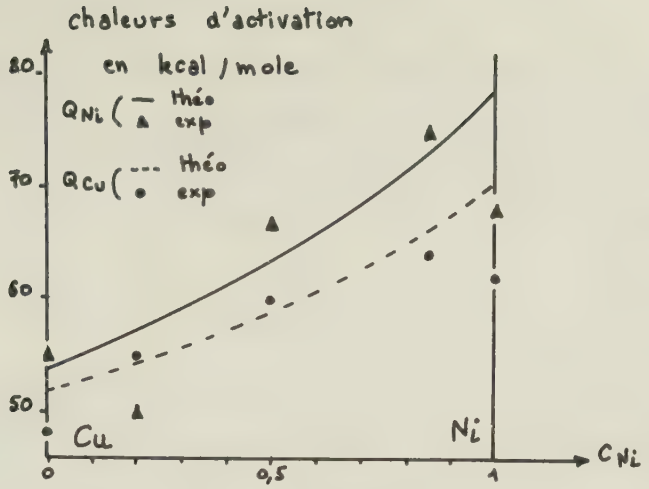


Figure 25 - Ajustement du modèle quasichimique aux chaleurs d'activation expérimentales du cuivre • et du nickel ▲

Tableau XXII

Energie de paires (kcal/mole) déterminées par ajustement

$E_{Cu\ Cu} = -4,7$	$E^c_{Cu\ Cu} = -7,0$
$E_{Cu\ Ni} = -6,8$	$E^c_{Cu\ Ni} = -9,6$
$E_{Ni\ Ni} = -6,90$	$E^c_{Ni\ Ni} = -10,4$

Le modèle que nous avons présenté, sous sa forme actuelle, n'est donc pas apte à rendre compte d'un comportement de l'alliage aussi éloigné de la régularité : l'hypothèse de variation linéaire de l'énergie de l'atome entouré en fonction de sa composition (hypothèse que nous avions gardée pour sa commodité) conduit forcément à une enthalpie de mélange symétrique par rapport à la concentration 0,5 [36], ce qui n'est le cas ni pour Au-Ni ni pour Cu-Ni.

Nous n'avons pas cherché à faire l'ajustement dans le cas de Co-Ni ou Fe-Pd.

III.3 - Utilisation du modèle chimique à l'étude de la corrélation

Malgrè sa grossièreté, notre modèle apporte des éléments nouveaux au problème complexe de la corrélation dans les alliages concentrés et doit permettre de tester les hypothèses du calcul présenté par Manning [52].

III.3.1 - Modèle d'alliage de Manning

Comme le suggèrent les deux premières parties de notre travail, il est probable que la lacune dans un alliage concentré dispose d'un très grand nombre de fréquences de saut. A chaque fréquence de saut W_i, on peut associer la probabilité d'existence a priori P_i de la configuration locale de l'alliage donnant lieu à ce

saut W_i, et de tracer un spectre de fréquences de saut pour les échanges A $\rightleftarrows$ L et B $\rightleftarrows$ L (figure 26).

Par exemple, pour l'alliage dilué A-B étudié dans la première partie, il est facile de dresser la liste suivante : (en supposant $W_3 = W_4$ pour simplifier)

$P_0 = (1 - 19\ C_B)$	W_0
$P_1 = 4C_B$	W_1
$P_2 = C_B$	W_2
$P_3 = 14C_B$	W_3 $(=W_4)$

En supposant encore $W_0 < W_1 < W_3 < W_2$, et $C_B = 2$ % le spectre se présente sous la forme de bâtonnets dont la somme des longueurs est égale à 1 (figure 27). Lorsque le nombre des fréquences de saut est élevé, on peut tracer le spectre continu représenté sur la figure 26 : dans ce cas, l'aire comprise entre le spectre et l'axe des abscisses vaut évidemment 1.

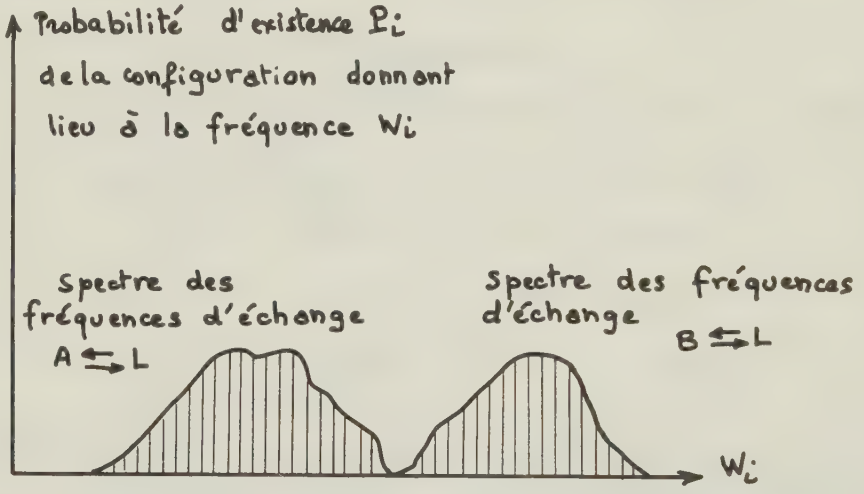


Figure 26 - Spectre des fréquences de saut de la lacune dans un alliage concentré

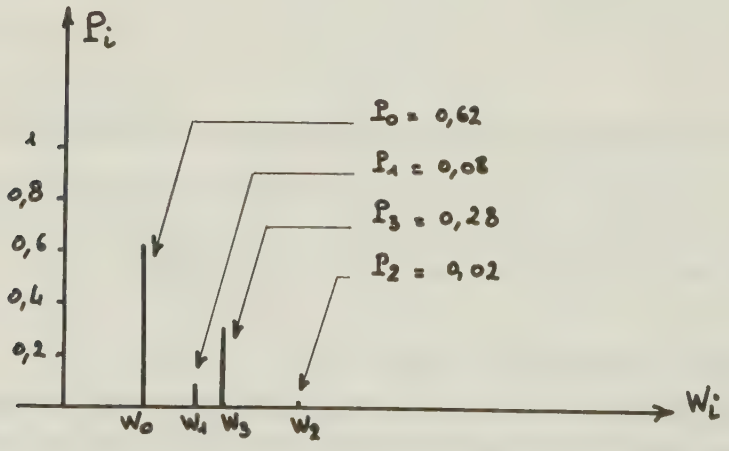


Figure 27 - Spectre des fréquences de saut de la lacune dans un alliage dilué à 2 % ($W_3 = W_4$)

Manning dans son modèle fait trois hypothèses :

- l'alliage est aléatoire : en tout site, la probabilité de trouver un atome A est C_A, un atome B, C_B ;

- la lacune ne dispose que de deux fréquences de sauts W_A et W_B : le spectre de fréquence de saut correspondant est représenté sur la figure 28. Les probabilités d'existence a priori des configurations donnant lieu aux fréquences W_A et W_B sont C_A et C_B (figure 28).;

- l'énergie de formation de la lacune est uniforme et indépendante de l'entourage.

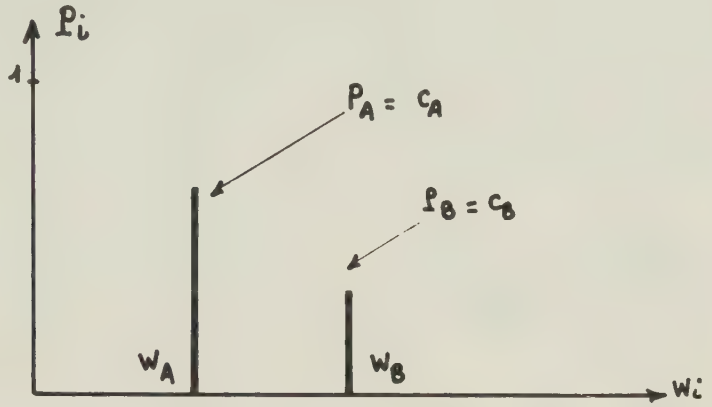


Figure 28 - Spectre des fréquences de saut de la lacune dans un alliage concentré : modèle de Manning

Dans ces conditions Manning a montré que le parcours de la lacune était corrélé et a calculé les facteurs de corrélation pour la diffusion de A, B ou L (f_A, f_B, f_L) en fonction de C_A, L_B et $\Theta = W_A/W_B$. Les figures rassemblent les résultats du calcul (29, 30).

Nous avons mis au point [53] un programme de simulation très simple reposant sur les mêmes hypothèses que le calcul de Manning : le facteur de corrélation pour l'espèce i est défini comme le rapport de son parcours quadratique moyen $\langle Ri^2(n)\rangle$ au bout de n sauts au parcours quadratique moyen de la même espèce au bout de n sauts aléatoires soit $n\ s^2$ (s étant la distance de saut). D'où :

$$fi = \langle Ri^2(n)\rangle / n\ s^2$$

La simulation montre un excellent accord avec les prévisions de Manning, comme le montre la figure 29.

III.3.2 - Modifications apportées par le modèle quasichimique au calcul de Manning

Le modèle quasichimique modifie les trois hypothèses de base adoptées par Manning :

- l'alliage n'est jamais aléatoire : il présente en général une tendance à l'ordre ou au rassemblement. Ceci est traduit par le fait que les quantités X_1 et X_2 introduites dans le calcul ne sont pas égales à C_A et C_B (voir annexe F) ;

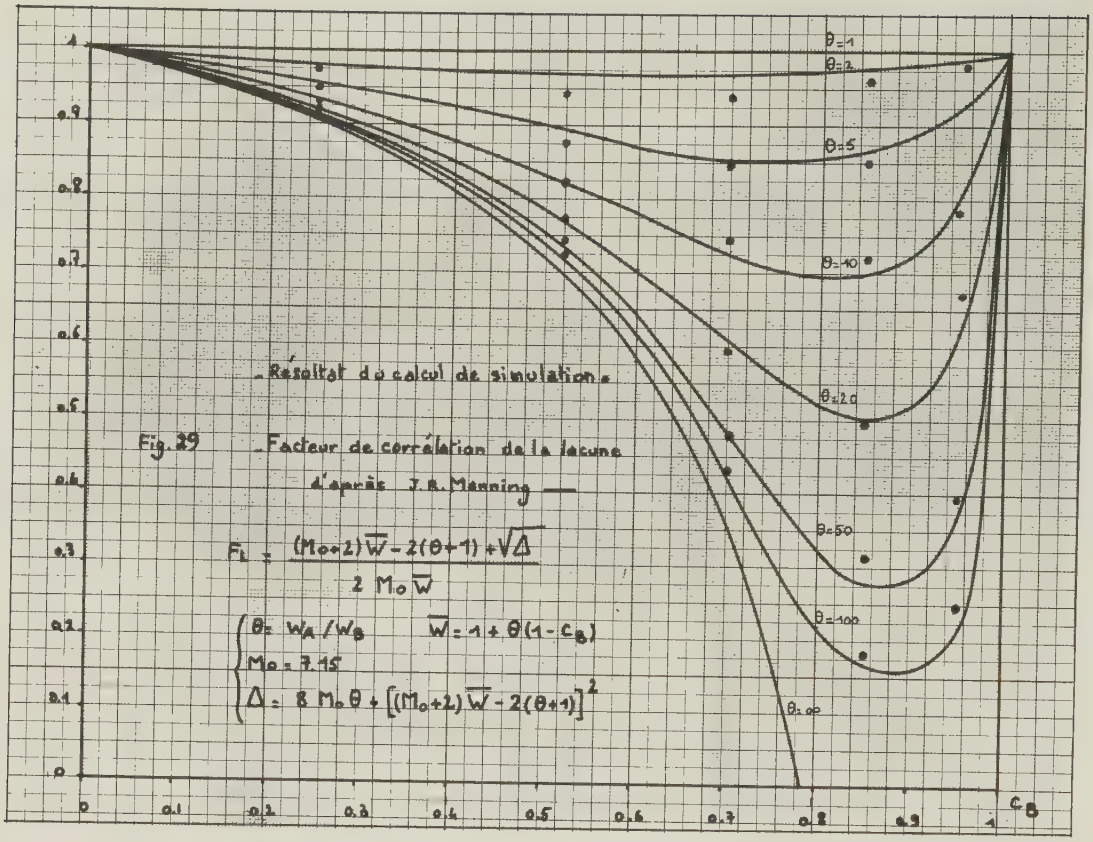


Figure 29

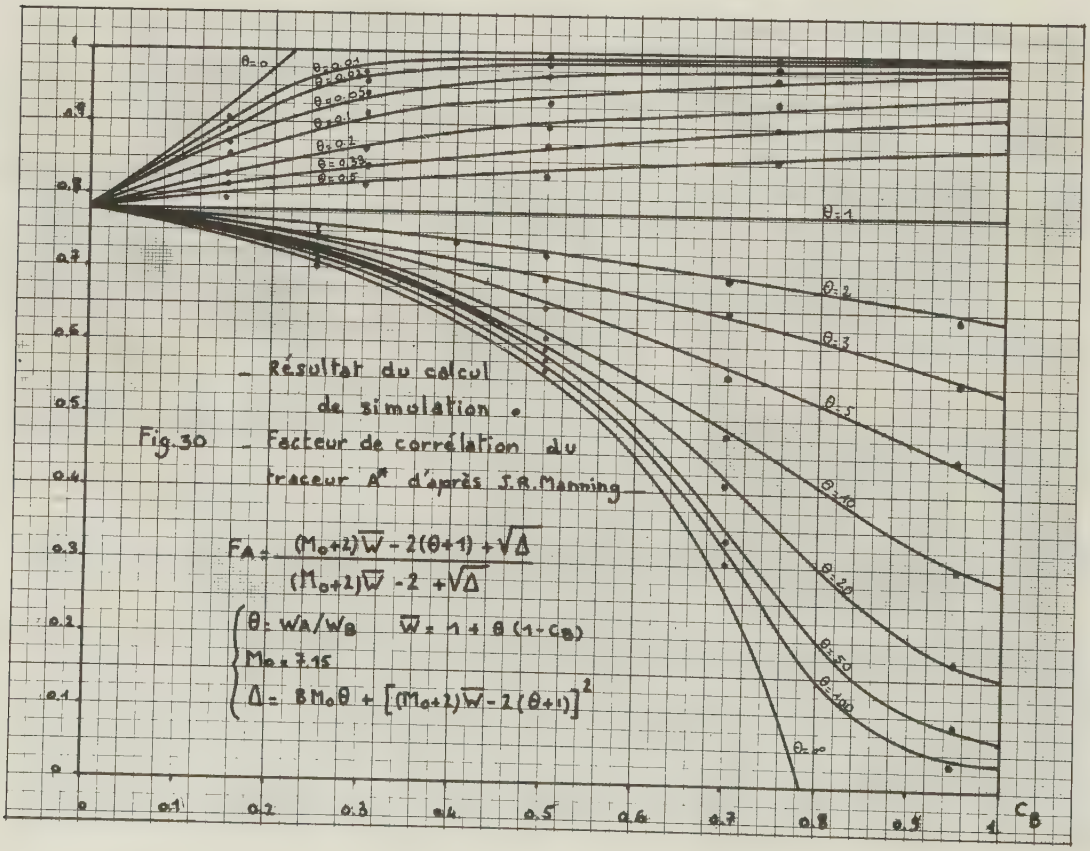


Figure 30

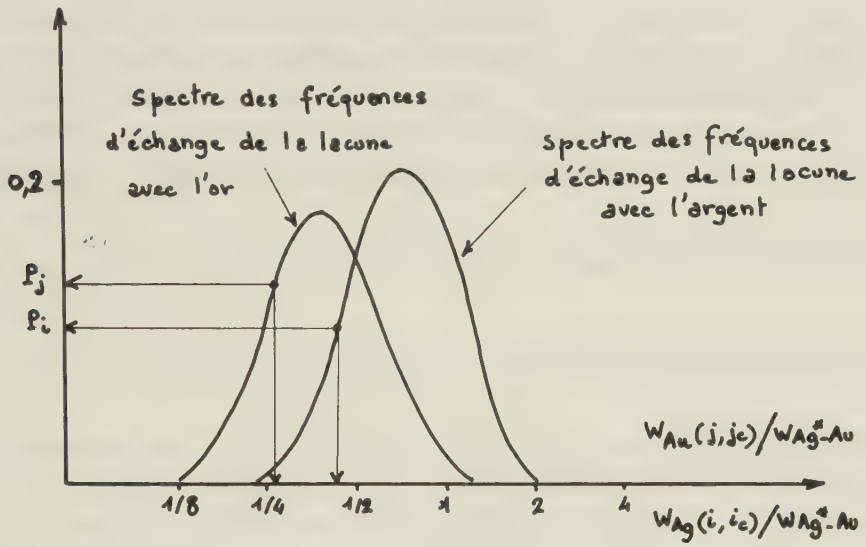
- la lacune dispose de 80 fréquences de saut. Le modèle quasichimique ne fait pas intervenir la fonction de partition de vibration et considère les atomes A et B comme les oscillateurs harmoniques de fréquences ν_A et ν_B indépendantes de l'entourage : dans ce cas ν_A et ν_B sont proportionnelles à $1/\sqrt{m_A}$ et $1/\sqrt{m_B}$. La fréquence d'échange de la lacune avec un atome A dans une configuration i sera :

$$W_{Ai} = \nu_A \exp - \Delta H_{Ai}/RT$$

et avec un atome B dans une configuration j sera :

$$W_{Bj} = \nu_B \exp - \Delta H_{Bj}/RT$$

Nous avons représenté le spectre des fréquences de saut de la lacune dans un alliage Au-Ag 50-50, avec les énergies de paires déterminées par ajustement (figure 31).



$$\begin{cases} P_j = C_7^{j-j_c} C_4^{j_c} m_{j1}/C_L \\ P_i = C_7^{i-i_c} C_4^{i_c} p_{i1}/C_L \\ \Sigma P_j + \Sigma P_i = 1 \end{cases}$$

Figure 31 - Spectre des fréquences d'échange de la lacune avec l'or et l'argent calculé par le modèle quasichimique dans un alliage 50-50. $W_{Ag^*/Au}$ représente la fréquence d'échange de la lacune avec un atome d'argent dans l'or pur.

Nous constatons que les spectres des fréquences d'échange A ⇆ L et B ⇆ L se recouvrent de façon importante : des atomes A et B ont la possibilité de sauter à la même fréquence, ce qui était exclus dans le modèle de Manning.

En faisant varier arbitrairement les énergies de paires autour des valeurs déterminées par ajustement, nous avons constaté que l'on ne pouvait faire varier indépendamment l'étalement des deux spectres et leur éloignement : en effet plus ils sont éloignés l'un de l'autre et plus ils sont étalés.

L'hypothèse de Manning, qui n'introduit que deux fréquences de saut bien distinctes pour la lacune, ne semble pas vérifiée dans la pratique. Remarquons que

le spectre des fréquences de saut est défini a priori c'est-à-dire en fonction des probabilités d'existence des configurations : Manning a montré que ce qui importait dans la corrélation était la probabilité de passage de la lacune dans la configuration : cette probabilité de passage est, à l'inverse des probabilités d'existence des configurations, fonction des fréquences de saut de la lacune.

Dans un alliage aléatoire à deux fréquences de saut, Manning a montré que la probabilité d'échange de la lacune avec un atome A était $C_A W_A/(C_A W_A + C_B W_B)$ et non C_A. Il est probable que, dans le cadre du modèle quasichimique, la fréquence de passage de la lacune dans la configuration (j, jc) sera aussi de la forme $P_{(j,jc)} W_{(j,jc)}/\Sigma P_{(j,jc)} W_{(j,jc)}$. Cela reste néanmoins à démontrer.

- Enfin le modèle quasichimique prévoit que la probabilité de présence de la lacune en un site donné est fonction de l'entourage de ce site, par l'intermédiaire des quantités q_{mn} déterminées dans l'annexe F.

Posé dans toute sa généralité, le problème de la corrélation dans les alliages semble inextricable. L'intérêt du programme de simulation mis au point pour tester le modèle de Manning est évident : en y introduisant les modifications mentionnées ci-dessus, il permettra de confirmer (ou d'infirmer) l'influence de l'ordre à courte distance et de l'étalement des spectres de fréquences de saut sur la corrélation.

CONCLUSION

L'interprétation des grandeurs mesurables comme les coefficients de diffusion, les flux etc... en fonction des phénomènes ayant lieu au niveau atomique ne peut se faire qu'avec un modèle. Ce modèle exige l'introduction d'un certain nombre de paramètres qui sont les fréquences de saut.

Dans la première partie nous avons vu que le modèle d'alliage dilué le plus fin est celui de Lidiard, Howard et Manning. Il décrit la diffusion à l'aide de 5 fréquences de saut.

Deux séries de mesures permettent de déterminer trois rapports de ces cinq fréquences de saut :

- un ensemble traditionnel S_1 incluant des mesures d'effet isotopique, imaginé par Rothman et Peterson ;

- un nouvel ensemble S_2 incluant des expériences d'électromigration, imaginé par Doan.

Nos mesures sur l'alliage Ag-Zn ont montré que ces deux méthodes de mesures donnaient des rapports de fréquence de sauts concordants. Nous nous sommes alors servi de l'un ou de l'autre pour déterminer les rapports de fréquences de saut dans les alliages dilués Cu-Fe et Ag-Cd. Nous avons enfin constaté que les calculs théoriques sont trop imprécis pour rendre compte des expériences.

L'objet de notre travail était ensuite de trouver une approche de la diffusion dans les alliages non dilués ; nous avons pour cela fait deux tentatives.

La première tentative a consisté à prolonger le modèle à cinq fréquences de saut pour tenir compte de la variation non linéaire du coefficient d'autodiffusion et de la variation linéaire du coefficient d'hétérodiffusion en fonction de la concentration en soluté. Nous avons construit un modèle à 53 fréquences de saut ; les seuls calculs que l'on sache faire à l'heure actuelle sont encore trop imprécis pour pouvoir décider de sa validité ; il reste cependant peu prometteur à cause de sa lourdeur.

La deuxième tentative a consisté à donner une description quasichimique de l'alliage concentré. Nous avons montré qu'un modèle en atomes entourés était une bonne base pour la description simultanée des propriétés thermodynamiques de la solution solide et des fréquences de saut atomiques. Ce modèle quasichimique n'introduit que 6 paramètres.

- 3 des paramètres sont ajustables sur les données thermodynamiques de l'alliage : ce sont les 3 énergies de paires en position stable ;

- 3 des paramètres sont ajustables sur les chaleurs d'activation d'auto et d'hétérodiffusion dans les deux métaux purs : ce sont les 3 énergies de paires en position de col.

Ce modèle doit donc permettre la prévision des chaleurs d'activation à toute concentration. Il est enfin suffisamment général pour décrire tous les phénomènes contrôlés par la mobilité des atomes, que ce soit la diffusion d'un traceur dans un alliage, la précipitation ou même la déformation plastique lorsqu'elle est contrôlée par la diffusion.

ANNEXE A

CALCUL DES FLUX J_A, J_B, J_ℓ DANS LE REPERE R

Soit : . un alliage A-B dilué en B
. Φ le potentiel électrique dans l'alliage
. z_A, z_B les valences des espèces A et B
. μ_A, μ_B, μ_ℓ les potentiels chimiques des espèces A, B, lacunes
. $\tilde{\mu}_A$, $\tilde{\mu}_B$ les potentiels chimiques généralisés des espèces A et B, définis par : $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i\, e\, \Phi$
. E_F l'énergie de Fermi dans l'alliage
. $\tilde{\mu}_e$ le potentiel chimique généralisé des électrons traités comme une espèce thermodynamique, et défini par : $\tilde{\mu}_e = E_F - e\,\Phi$

Les équations générales de la diffusion s'écriront alors :

$$J_i = L_{ii}\, X_i + \sum_{j \neq i} L_{ij}\, X_j$$

où : . L_{ii}, L_{ij} sont les coefficients phénomènologiques
. $X_i = -\frac{1}{T}\nabla\tilde{\mu}_i$

Nous supposons que :

. les lacunes sont à l'équilibre thermodynamique $\mu_\ell = 0$
. l'alliage est homogène
. le champ électrique $E = -d\Phi/dx$ est constant
. dE_F/dx est négligeable

Dans le repère R où $J_A + J_B + J_\ell = 0$, les équations se réduisent à :

$$J_A = \frac{eE}{T}\,(z_A\, L_{AA} + z_B\, L_{AB} - L_{Ae})$$

$$J_B = \frac{eE}{T}\,(z_A\, L_{BA} + z_B\, L_{BB} - L_{Be})$$

$$J_\ell = -\,(J_A + J_B)$$

$$J_e = \frac{eE}{T}\,(z_A\, L_{eA} + z_B\, L_{eB} - L_{ee})$$

L_{Ae} et L_{Be} traduisent l'interaction des électrons de conduction avec les espèces A et B. On définit les valences z_A^* et z_B^* dues aux forces de friction par les relations :

$$z_A^* = \left(\frac{J_e}{J_A}\right)_{J_B = X_e = 0}$$

$$z_B^* = \left(\frac{J_e}{J_B}\right)_{J_A = X_e = 0}$$

Ceci permet d'obtenir les relations :

$$L_{Ae} = z_A^* L_{AA} + z_B^* L_{AB}$$

$$L_{Be} = z_A^* L_{BA} + z_B^* L_{BB}$$

En posant $Z_A^* = z_A - z_A^*$ $\quad Z_B^* = z_B - z_B^*$ on trouve :

$$J_A = \frac{eE}{T} (Z_A^* L_{AA} + Z_B^* L_{AB})$$

$$J_B = \frac{eE}{T} (Z_A^* L_{BA} + Z_B^* L_{BB}) \qquad (A.1)$$

$$J_\ell = - (J_A + J_B) = + n_S V(C_B)$$

où :
- n_S est le nombre de sites par unité de volume
- $V(C_B)$ est la vitesse atomique moyenne dans l'alliage $\underset{\sim}{A}$-B
- e la charge de l'électron.

ANNEXE B

CALCUL DE L'EXPRESSION CINETIQUE DE L_{AA}, L_{AB}, L_{BB} DANS UN ALLIAGE DILUE A-B

Plusieurs auteurs [12, 13] ont employé la méthode de la paire pour calculer les coefficients phénomènologiques ; les relations obtenues ne sont pas exactes, car toutes les possibilités de sauts réassociatifs W_4 n'ont pas été prises en compte.

Nous présentons ici le calcul complet des trois coefficients. Puisqu'ils sont par hypothèse indépendants des forces thermodynamiques s'exerçant sur les constituants, nous choisissons le cas particulièrement simple d'un alliage A-B très dilué en B et soumis à un champ électrique uniforme E. Dans ce cas en effet, les seules forces à prendre en compte seront les forces efficaces $F_A = Z_A^* eE$ et $F_B = Z_B^* eE$ s'exercant sur A et B, où Z_A^* et Z_B^* sont les valences efficaces de A et de B dans l'alliage dilué. En exprimant les flux J_A et J_B dans le repère lié au réseau [10], il vient alors :

$$J_A = eE(Z_A^* L_{AA} + Z_B^* L_{AB})/T$$
$$J_B = eE(Z_A^* L_{BA} + Z_B^* L_{BB})/T \qquad (B.1)$$

Dans ce repère le flux de lacunes J_1 s'écrit

$$J_1 = -(J_A+J_B)$$

La première partie établit les expressions cinétiques de J_B, L_{BA}, L_{BB}.
La deuxième partie établit les expressions cinétiques de J_A, L_{AA}, L_{AB}.

I - CALCUL DE J_B

Le flux J_B est évalué parallèlement au champ électrique E dirigé suivant l'axe [100] d'une structure CFC. Nous désignons par W_i^+ et W_i^- les fréquences de saut de la lacune dans le sens du champ électrique et en sens inverse. Les sauts perpendiculaires au champ sont supposés inchangés.

$$W_i^{\pm} = W_i\ (1\pm\varepsilon) \qquad i = 0,\ 1,\ 3,\ 4$$
$$W_2^{\pm} = W_2\ (1\pm\sigma)$$

où : $\varepsilon = a\ F_A/2kT$ $\qquad \sigma = a\ F_B/2kT$
a est l'espacement des plans {100}

La figure B.1 représente un atome de soluté B entouré de deux couches de sites :

- une première couche S contenant les 12 premiers voisins de B (situés sur le cube en traits forts) ;
- une deuxième couche S' contenant les 42 sites à partir desquels on peut atteindre, en un saut W_4, au moins un site de la couche S.

Par symétrie autour de l'axe [100], on suppose que tous les sites qui sont

à la même distance de l'atome B et qui ont la même abscisse ont une probabilité égale n_i d'être occupés par une lacune ; ceci impose une partition des deux couches S et S' en 13 sous-ensembles de sites équivalents ; à l'extérieur de la couche S', tous les sites ont une probabilité uniforme n d'être occupés par une lacune, où n est la concentration de lacunes dans le métal A pur. Le tableau B.I résume les notations employées.

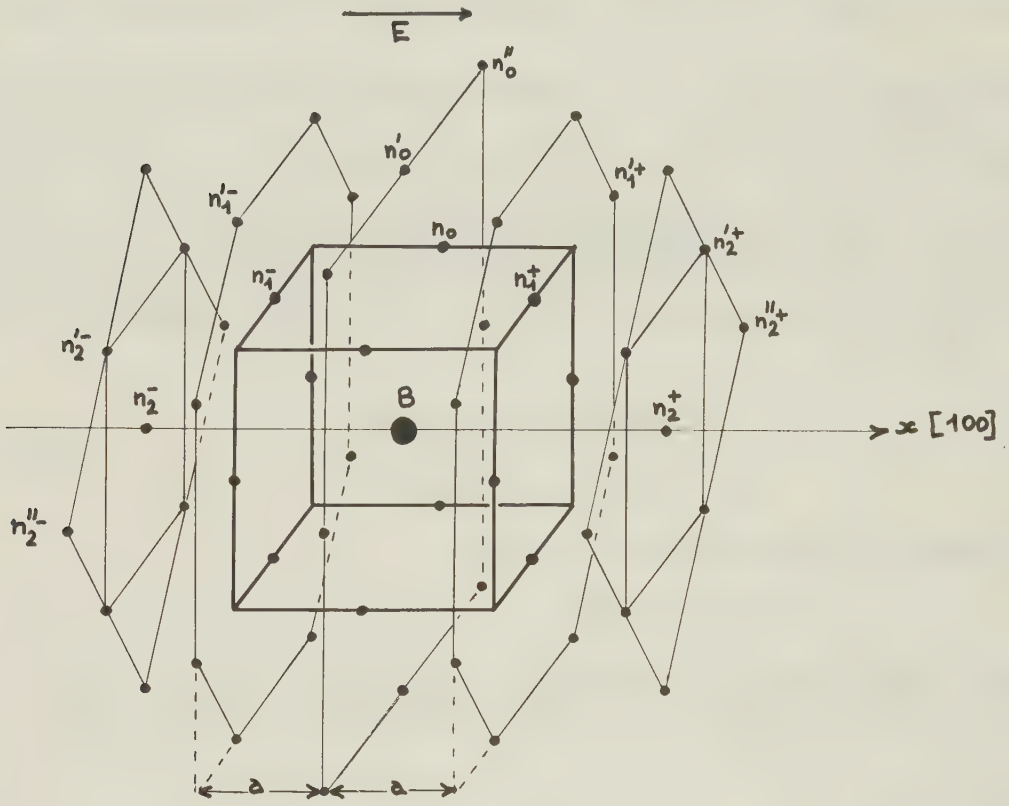


Figure B.1

Tableau B.I

Probabilité de présence de la lacune sur un site du sous-ensemble	$n_2''^+$	$n_2'^+$	n_2^+	$n_1'^+$	n_1^+	n_o''	n_o'	n_o	n_1^-	$n_1'^-$	n_2^-	$n_2'^-$	$n_2''^-$
Nombre de sites dans le sous-ensemble	4	4	1	8	4	4	4	4	4	8	1	4	4
abscisse des sites du sous-ensemble	2a	2a	2a	a	a	o	o	o	-a	-a	-2a	-2a	-2a
distance à l'axe Bx des sites du sous-ensemble	2a	$a\sqrt{2}$	o	$a\sqrt{5}$	a	$2a\sqrt{2}$	2a	$a\sqrt{2}$	a	$a\sqrt{5}$	o	$a\sqrt{2}$	2a

Le système d'équations permettant le calcul des $n_i^{\pm}$ s'établit en écrivant que les concentrations de lacunes dans les 13 sous-ensembles de sites équivalents

sont stationnaires, d'où :

$$dn_2''^+/dt = n_1^+W_3^+ + 2n_1'^+W_o^+ + nW_o^+ + 2W_o(n+2n_2'^+) + 4nW_o^- - n_2''^+(4W_o^+ + 4W_o + 3W_o^- + W_4^-) = 0$$

$$dn_2'^+/dt = 2n_1^+W_3^+ + 2n_1'^+W_o^+ + W_o(n+n_2^+ + 2n_2''^+) + 4nW_o^- - n_2'^+(4W_o^+ + 4W_o + 2W_o^- + 2W_4^-) = 0$$

$$dn_2^+/dt = 4n_1^+W_3^+ + 4n_2'^+W_o + 4nW_o^- - n_2^+(4W_o^+ + 4W_o + 4W_4^-) = 0$$

$$dn_1'^+/dt = n_oW_3^+ + (n+n_o'+n_o'')W_o^+ + n_1^+W_3 + 2nW_o + (2n+n_2'^+ + n_2''^+)W_o^- - n_1'^+(4W_o^+ + 2W_o + W_4 + 3W_o^- + W_4^-) = 0 \qquad (B.2)$$

$$dn_1^+/dt = n_1^-W_2^+ + 2n_oW_1^+ + n_o'W_4^+ + 2n_1'^+W_4 + (n_2^+ + 2n_2'^+ + n_2''^+)W_4^- - n_1^+(4W_3^+ + 2W_3 + W_3^- + 2W_1^- + W_2^-) = 0$$

$$dn_o''/dt = (2n+2n_1'^-)W_o^+ + n_oW_3^+ + (n_o'+2n)W_o + (2n_1'^+ + 2n)W_o^- - n_o''(4W_o^+ + 3W_o + W_4 + 4W_o^-) = 0$$

$$dn_o'/dt = n_1^-W_3^+ + (2n_1'^- + n)W_o^+ + 2n_oW_3 + 2nW_o + n_1^+W_3^- + (2n_1'^+ + 2n)W_o^- - n_o'(3W_o^+ + W_4^+ + 2W_o + 2W_4 + 3W_o^- + W_4^-) = 0$$

$$dn_o/dt = 2n_1^-W_1^+ + 2n_1'W_4^+ + 2n_o'W_4 + n_o''W_4 + 2n_1^+W_1^- + 2n_1'^+W_4^- - n_o(2W_1^+ + 2W_3^+ + 3W_3 + 2W_3^- + 2W_1^-) = 0$$

On établit de la même façon les bilans pour les classes de sites en amont du soluté par rapport au champ électrique. En posant :

$$\begin{aligned} &. \ S_i = n_i^+ + n_i^- \\ &. \ S_o = 2\,n_o \qquad S_o' = 2\,n_o' \qquad S_o'' = 2\,n_o'' \\ &. \ D_i = n_i^+ - n_i^- \end{aligned} \qquad (B.3)$$

et en résolvant au premier ordre en champ électrique le système de 13 équations à 13 inconnues il vient :

$$S_o = S_1 = 2nW_4/W_3$$

$$S_o' = S_o'' = S_1' = S_2 = S_2' = S_2'' = 2n$$

$$D_1 = -4n\,\frac{AW_4/W_3 + 7\,\varepsilon(1-F)\,(W_o-W_4)}{2W_1 + 2W_2 + 7FW_3}$$

$$D_1' = -4n\,\frac{[AW_4 + \varepsilon(W_o-W_4)(7W_3+2W_1+2W_2)]\,(289W_o^3 + 216W_o^2W_4 + 40W_oW_4^2 + 2W_4^3)}{(2W_1 + 2W_2 + 7FW_3)\,B} \qquad (B.4)$$

$$D_2 = -4n\,\frac{[AW_4 + \varepsilon(W_o-W_4)(7W_3+2W_1+2W_2)]\,(1144W_o^3 + 562W_o^2W_4 + 86W_oW_4^2 + 4W_4^3)}{(2W_1 + 2W_2 + 7FW_3)\,B}$$

$$D_2' = -4n\,\frac{[AW_4 + \varepsilon(W_o-W_4)(7W_3+2W_1+2W_2)]\,(577W_o^3 + 407\,W_o^2W_4 + 78W_oW_4^2 + 4W_4^3)}{(2W_1 + 2W_2 + 7FW_3)\,B}$$

$$D_2'' = -4n \frac{[AW_4 + \varepsilon(W_o - W_4)(7W_3 + 2W_1 + 2W_2)]\ (313W_o^3 + 254W_o^2W_4 + 58W_oW_4^2 + 4W_4^3)}{(2W_1 + 2W_2 + 7FW_3)\ B} \qquad (B.4')$$

où : $A = 3\varepsilon W_3 - 2\varepsilon W_1 - \sigma W_2$

$$B = 4W_4^4 + 90W_4^3W_o + 656\ W_4^2W_o^2 + 1861\ W_4W_o^3 + 1711\ W_o^4$$

$$7F = 7 - \frac{20W_4^4 + 380W_4^3\ W_o + 2062W_4^2W_o^2 + 3189W_o^3W_4}{B}$$

La fonction 7F que nous avons calculée diffère peu de l'expression plus exacte calculée par Manning [5]. Nous l'avons représentée sur la figure B.2. La différence provient du fait que la région du cristal ayant servi au calcul est plus petite dans dans notre calcul que dans celui de Manning.

Soient n_A, n_B, n_S les nombres d'atomes A, d'atomes B et de sites par unité de volume. Nous évaluons le flux J_B à travers un plan S équidistant de 2 plans cristallins 1 et 2 (figure B.3). En l'absence de gradient de concentration de B, J_B, évalué en sens inverse du champ électrique, s'écrit :

$$J_B = a\ n_B\ (4\ n_1^-\ W_2^+ - 4\ n_1^+\ W_2^-)$$
$$= 4\ a\ n_B\ (\sigma S_1 - D_1)\ W_2$$

En y reportant les solutions trouvées plus haut, nous obtenons :

$$J_B = n_B\ 4\ a^2\ n\ W_2\ \frac{W_4}{W_3}\ \frac{W_1 + 7/2\ FW_3}{W_1 + W_2 + 7/2FW_3}\ \frac{eE}{kT}\left[Z_B^* + Z_A^*\ \frac{(3W_3 - 2W_1) + 7(1-F)\ (W_o - W_4)\ W_3/W_4}{W_1 + 7/2\ FW_3} \right] \qquad (B.5)$$

Nous reconnaissons en facteur le coefficient d'hétérodiffusion D_B^* du traceur B* dans A, soit :

$$D_B^* = 4\ a^2\ n\ W_2\ \frac{W_4}{W_3}\ \frac{W_1 + 7/2\ FW_3}{W_1 + W_2 + 7/2\ FW_3} \qquad (B.6)$$

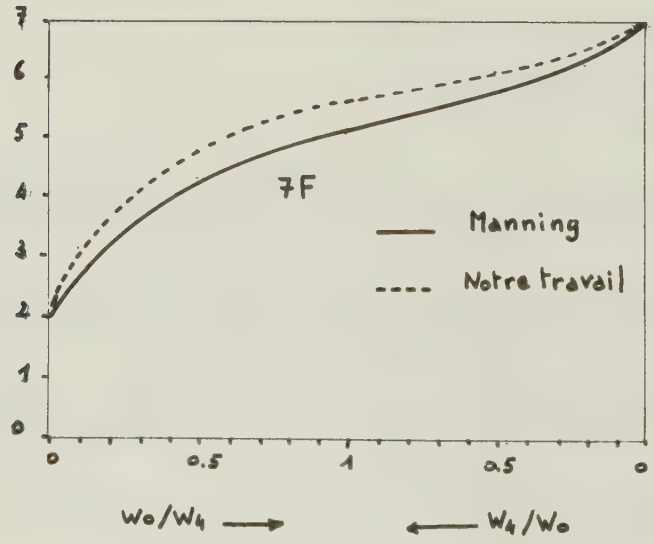
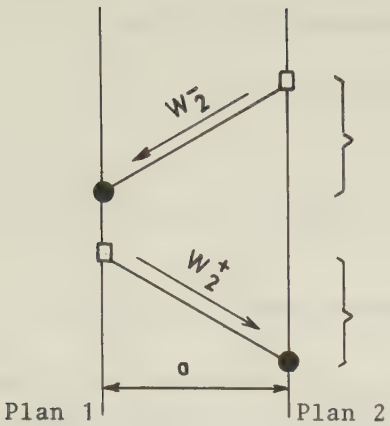


Figure B.2



nombre de paires — contribution à J_B

$4\ n_B\ n_1^+\ a$ — $-4\ a\ n_B\ n_1^+\ W_2^-$

$4\ n_B\ n_1^-\ a$ — $+4\ a\ n_B\ n_1^-\ W_2^+$

⟶ sens du champ électrique $\vec{E}$

⟵ sens de mesure des flux

Figure B.3

Tableau B.II

Type de lacune	Nombre de lacunes	Σ	Contribution au flux J_ℓ
lacunes appartenant à S	$4\ n_B\ n_1^-$	$4W_3^- - W_2^+ - 2W_1^+ - W_3^+$	$4\ a\ n_B\ n_1^-\ \Sigma$
	$4\ n_B\ n_o$	$2W_3^- + 2W_1^- - 2W_3^+ - 2W_1^+$	$4\ a\ n_B\ n_o\ \Sigma$
	$4\ n_B\ n_1^+$	$W_2^- + 2W_1^- + W_3^- - 4W_3^+$	$4\ a\ n_B\ n_1^+\ \Sigma$
lacunes appartenant à S'	$n_B\ n_2^-$	$4W_o^- - 4W_4^+$	$a\ n_B\ n_2^-\ \Sigma$
	$4\ n_B\ n_o'$	$3W_o^- + W_4^- - 3W_o^+ - W_4^+$	$4\ a\ n_B\ n_o'\ \Sigma$
	$n_B\ n_2^+$	$4W_4^- - 4W_o^+$	$a\ n_B\ n_2^+\ \Sigma$
	$8\ n_B\ n_1'^-$	$4W_o^- - 3W_o^+ - W_4^+$	$8\ a\ n_B\ n_1'^-\Sigma$
	$8\ n_B\ n_1'^+$	$3W_o^- + W_4^- - 4W_o^+$	$8\ a\ n_B\ n_1'^+\Sigma$
	$4\ n_B\ n_2'^-$	$4W_o^- - 2W_o^+ - 2W_4^+$	$4\ a\ n_B\ n_2'^-\Sigma$
	$4\ n_B\ n_2'^+$	$2W_o^- + 2W_4^- - 4W_o^+$	$4\ a\ n_B\ n_2'^+\Sigma$
	$4\ n_B\ n_2''^-$	$4W_o^- - 3W_o^+ - W_4^+$	$4\ a\ n_B\ n_2''^-\Sigma$
	$4\ n_B\ n_o''$	$4\ W_o^- - 4W_o^+$	$4\ a\ n_B\ n_o''\ \Sigma$
	$4\ n_B\ n_2''^+$	$3W_o^- + W_4^- - 4W_o^+$	$4\ a\ n_B\ n_2''^+\Sigma$
lacune n'appartenant ni à S ni à S'	$n_S\ n(1-54C_B)$	$4W_o^- - 4W_o^+$	$a\ n_S\ n(1-54C_B)\Sigma$

L'identification de J_B à l'expression thermodynamique (B.1) donne :

$$L_{BB} = n_B D_B^*/k$$

$$L_{BA} = n_B D_B^*/k \frac{3W_3 - 2W_1 + 7(1-F)(W_o-W_4) W_3/W_4}{W_1 + 7/1 F W_3} \qquad (B.7)$$

Nous constatons que l'expression obtenue pour L_{BB} est identique à celle de Lidiard [12] après remplacement de W_3 par la fréquence effective de dissociation FW_3. D'autre part l'expression de L_{BA} est formellement identique à celle de Manning, bien que calculée par une méthode différente [14].

Lorsque $W_i = W_o$ l'expression que nous avons calculée donne :

$$7F(1) = 5,65$$

et la valeur correspondante du facteur de corrélation f_o pour l'autodiffusion vaut 0,79, ce qui est très proche de la valeur exacte 0,781.

II - CALCUL DE J_A

Le calcul de la paire ne permet d'évaluer commodément que les flux des espèces en faible concentration. C'est pourquoi nous calculerons d'abord le flux de lacunes J_1 et nous lui ajouterons J_B afin d'obtenir J_A en vertu des équations (B.1)

Le calcul des quantités $n_i^{\pm}$ donne les nombres des différentes sortes de paires soluté-lacune, en fonction de leur orientation par rapport au champ électrique et de la distance entre le soluté et la lacune. Le flux J_1 est la somme des contributions de toutes ces paires au transport de lacunes le long du champ électrique. Le tableau B.II rassemble les résultats. Σ représente dans chaque cas la somme des fréquences de saut de la lacune dans le sens contraire au champ E, diminuée de la somme des fréquences de saut dans le sens du champ E. Il faut enfin ajouter à ce bilan la contribution des lacunes qui ne sont ni sur les couches S, ni sur les couches S' des atomes de soluté B. On sait que le nombre de ces lacunes par unité de volume, dans la théorie des alliages dilués, est donné par :

$$n_S n(1-54\ c_B) \qquad \text{où} \quad c_B = n_B/n_S$$

En remplaçant S_o, S_o', S_o'', S_1', S_2, S_2', S_2'' par leurs valeurs on trouve :

$$J_L = 4\ a\ n_B\ W_2(D_1-\sigma S_1) - 4\ a\ n_B[(3W_3-2W_1)D_1 + \varepsilon S_1(4W_1+7W_3)]$$

$$- 4\ a\ n_B(W_o-W_4)\ (D_2+2D_1'+2D_2'+D_2'') - 8\ a\ n_S\ n\ W_o(1-12\ C_B)$$

$$- 56\ a\ n_B\ \varepsilon(W_4-W_o)$$

Le premier terme est $- J_B$, d'où :

$$J_A = 4\,a\,n_B\,[(3W_3-2W_1)\,D_1 + \varepsilon S_1(4W_1+7W_3)] + 8\,a\,n_S\,n\,W_o(1-12C_B)$$

$$+ 4\,a\,n_B\,(W_o-W_4)\,(D_2+2D_1'+2D_2'+D_2'') + 56\,a\,n_B\,\varepsilon(W_4-W_o)$$

En mettant ε et σ en facteur et en les remplaçant par leur expression en fonction de Z_A^* et Z_B^*, on trouve :

$$J_A = Z_A^*\,\frac{eE}{kT}\left\{4\,a^2\,n_S\,n\,W_o\,(1-12C_B) + 4\,a^2\,n_B\,n\,W_o\left[-7 + \frac{4W_1+14W_3}{W_o}\,\frac{W_4}{W_3}\right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{7W_3(1-F)\,(W_o-W_4)^2(7W_3+2W_1+2W_2) + W_4^2(3W_3-2W_1)^2 + 14W_3W_4(1-F)(3W_3-2W_1)(W_o-W_4)}{(W_1+W_2+7/2FW_3)\,W_o\,W_3\,W_4}\right]\right\}$$

$$+ Z_B^*\,\frac{eE}{kT}\left\{4\,a^2\,n_B\,n\,W_2\,\frac{W_4}{W_3}\,\frac{3W_3-2W_1 + 7(1-F)(W_o-W_4)W_3/W_4}{W_1+W_2+7/2FW_3}\right\} \qquad (B.8)$$

En identifiant l'expression obtenue à celle de l'équation (B.1) on obtient :

$$L_{AB} = n_B\,D_B^*/k\,\frac{3W_3-2W_1 + 7(1-F)(W_o-W_4)W_3/W_4}{W_1+7/2FW_3} = L_{BA}$$

$$L_{AA} = n_S\,\frac{D_A^*(o)}{k\,f_o}\,(1+b\,C_B) \qquad (B.9)$$

où : $D_A^*(o) = 4\,a^2\,n\,W_o\,f_o$ coefficient d'autodiffusion de A* dans A

f_o = facteur de corrélation de l'autodiffusion

$$b = -19 + \frac{4W_1+14W_3}{W_o}\,\frac{W_4}{W_3}$$

$$- \frac{7W_3(1-F)(W_o-W_4)^2(7W_3+2W_1+2W_2)+W_4^2(3W_3-2W_1)^2+14W_3W_4(1-F)(3W_3-2W_1)(W_o-W_4)}{(W_1+W_2+7/2\,FW_3)\,W_o\,W_3\,W_4}$$

Nous constatons que le calcul de la paire vérifie la relation d'Onsager $L_{AB} = L_{BA}$ comme l'ont déjà fait remarquer Howard et Lidiard [12].

L'expression de L_{AA} obtenue par ces derniers est à première vue assez différente, avec nos notations elle s'écrit :

$$L_{AA} = n_S\,\frac{D_A^*(o)}{k\,f_o}\left\{1 + c_B\left[-19 + \frac{W_2(4W_1+14W_3) + 40W_3(W_1+W_3)}{W_3\,(W_1+W_2+7/2\,W_3)}\right]\right\}$$

Notre relation est identique à celle de Howard et Lidiard si l'on y fait $W_o = W_4$ et $F = 1$ (cette remarque était déjà valable pour L_{AB}) : sans être une

preuve formelle de l'exactitude du présent calcul, cela indique qu'il est cohérent avec les calculs déjà faits par les autres auteurs. Enfin Manning a montré que les 2 conditions $W_o = W_4$ et $F = 1$ ne sont contradictoires qu'en apparence [5].

Remarque :

Dans le cas particulier où B est un isotope A* de A, $Z_B^* = Z_A^*$ et $W_i = W_o$, on en tire :

$$L_{AA} = n_s \frac{D_A^*(o)}{k\, f_o} \left\{1 - \frac{n_{A^*}}{n_S} [2-f_o]\right\} \simeq n_S \frac{D_A^*(o)}{k\, f_o} \qquad \text{(B.10)}$$

$$L_{AA^*} = n_{A^*} \frac{D_A^*(o)}{k} \frac{1-f_o}{f_o} \quad ; \quad L_{A^*A^*} = n_{A^*} \frac{D_A^*(o)}{k}$$

Ces résultats sont également identiques à ceux de Howard et Lidiard [12].

Cette annexe a fait l'objet d'une publication dans Acta Met., Vol. 22, 1974.

ANNEXE C

CALCUL DE LA VITESSE D'ENTRAINEMENT DE A PAR RAPPORT AU REPERE DU RESEAU DANS L'ALLIAGE A-B

Les équations générales de la diffusion s'écrivent :

$$J_A = L_{AA}\, X_A + L_{AA^*}\, X_{A^*} + L_{AB}\, X_B + L_{Ae}\, X_e$$

$$J_{A^*} = L_{A^*A}\, X_A + L_{A^*A^*}\, X_{A^*} + L_{A^*B}\, X_B + L_{A^*e}\, X_e$$

$$J_B = L_{BA}\, X_A + L_{BA^*}\, X_{A^*} + L_{BB}\, X_B + L_{Be}\, X_e$$

où $X_i = -\frac{1}{T}\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x}$ $\qquad \tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i\, e\, \Phi$ $\qquad$ (Φ potentiel électrique)

$$\tilde{\mu}_e = E_F - e\,\Phi$$

Les coefficients L_{Ae}, L_{A^*e}, L_{Be} traduisent l'interaction des électrons de conduction avec les espèces A, A* et B. On définit par les relations

$$L_{Ae} = z_A^* (L_{AA} + L_{AA^*}) + z_B^* L_{AB}$$

$$L_{A^*e} = z_A^* (L_{A^*A} + L_{A^*A^*}) + z_B^* L_{A^*B}$$

$$L_{Be} = z_B^* (L_{BA} + L_{BA^*}) + z_B^* L_{BB}$$

$z_A^*\, eE$ et $z_B^*\, eE$ représenteront les forces de friction des électrons sur A, A* et B.

Autodiffusion dans l'alliage dilué sans champ électrique :

On suppose que A* diffuse dans l'alliage A-B par échange isotopique avec A. On aura $J_A + J_{A^*} = 0$, $J_B = 0$ et $\frac{\partial n_B}{\partial x} = 0 = X_B$

La relation de Gibbs Duhem donne : $n_A X_A + n_{A^*} X_{A^*} = 0$

D'où : $-J_A = J_{A^*} = -k\left[\frac{L_{A^*A^*}}{n_{A^*}} - \frac{L_{AA^*}}{n_A}\right]\frac{\partial n_{A^*}}{\partial x} = -D_{A^*}(C_B)\frac{\partial n_{A^*}}{\partial x}$

$$= k\left[\frac{L_{AA^*}}{n_{A^*}} - \frac{L_{AA}}{n_A}\right]\frac{\partial n_{A^*}}{\partial x}$$

$$J_B = k\left(-\frac{L_{BA^*}}{n_{A^*}} + \frac{L_{BA}}{n_A}\right)\frac{\partial n_{A^*}}{\partial x} = 0$$

on en tire :

$$\frac{L_{AB}}{n_A} = \frac{L_{A^*B}}{n_{A^*}} \qquad \text{et} \qquad \frac{L_{AA^*} + L_{A^*A^*}}{n_{A^*}} = \frac{L_{AA} + L_{AA^*}}{n_A} \qquad (C.1)$$

Autodiffusion dans l'alliage dilué en présence de champ électrique

En posant $z_A - z_A^* = Z_A^*$ $z_B - z_B^* = Z_B^*$, les flux s'écrivent :

$$J_A = D_{A^*}(C_B) \frac{\partial n_{A^*}}{\partial x} + \frac{eE}{T} [Z_A^* (L_{AA} + L_{AA^*}) + Z_B^* L_{AB}]$$

$$J_{A^*} = - D_{A^*}(C_B) \frac{\partial n_{A^*}}{\partial x} + \frac{eE}{T} [Z_A^* (L_{A\,A^*} + L_{A^*A^*}) + Z_B^* L_{A^*B}]$$

$$J_B = \frac{eE}{T} [Z_A^* (L_{BA} + L_{BA^*}) + Z_B^* L_{BB}]$$

Le terme d'entraînement $n_{A^*} V_m^{A^*}(C_B)$ dans le flux de J_{A^*} s'écrit :

$$n_{A^*} V_m^{A^*}(C_B) = \frac{eE}{T} [Z_A^* (L_{AA^*} + L_{A^*A^*}) + Z_B^* L_{A^*B}]$$

La vitesse d'entraînement de A* par rapport au repère R, $V_m^{A^*}(C_B)$ s'écrit donc :

$$V_m^{A^*}(C_B) = \frac{eE}{T} \left[Z_A^* \left(\frac{L_{AA^*} + L_{A^*A^*}}{n_{A^*}} \right) + Z_B^* \frac{L_{A^*B}}{n_{A^*}} \right]$$

En vertu des équations (C.1), on en déduit :

$$V_m^{A^*}(C_B) = V_m^A(C_B) \qquad (C.2)$$

On voit également que :

$$V_m^B(C_B) = \frac{eE}{T} \left[Z_A^* \left(\frac{L_{AB} + L_{A^*B}}{n_B} \right) + Z_B^* L_{BB} \right] \qquad (C.3)$$

La vitesse du réseau R par rapport au repère R_o est définie par :

$$V(C_B) = - \frac{J_A + J_{A^*} + J_B}{n_S}$$

En négligeant n_{A^*} devant n_A il vient :

$$V(C_B) = - C_B V_m^B(C_B) - (1-C_B) V_m^A(C_B) \qquad (C.4)$$

ANNEXE D

CALCUL DU FLUX $J^0_{B^*}$ DU TRACEUR B* PAR RAPPORT AU REPERE FIXE R_o

Les équations phénomènologiques s'écrivent :

$$J_A = -k \left[\frac{L_{AA}}{n_A} - \frac{L_{AB^*}}{n_{B^*}} \right] \frac{\partial n_A}{\partial x} + \frac{eE}{T} \left[Z^*_A L_{AA} + Z^*_B L_{AB^*} \right]$$

$$J_{B^*} = -k \left[\frac{L_{B^*B^*}}{n_{B^*}} - \frac{L_{AB^*}}{n_B} \right] \frac{\partial n_{B^*}}{\partial x} + \frac{eE}{T} \left[Z^*_B L_{B^*B^*} + Z^*_A L_{AB^*} \right]$$

En l'absence de champ électrique :

$$J_A + J_{B^*} = 0 \qquad \text{avec} \qquad J_{B^*} = -D_{B^*} \frac{\partial n_{B^*}}{\partial x}$$

d'où

$$D_{B^*} = k \left[\frac{L_{B^*B^*}}{n_{B^*}} - \frac{L_{AB^*}}{n_A} \right] = k \left(\frac{L_{AA}}{n_A} - \frac{L_{AB^*}}{n_{B^*}} \right) \qquad (D.1)$$

En présence d'un champ électrique E, le flux de B* par rapport au repère fixe R_o s'écrit :

$$J^0_{B^*} = J_{B^*} + n_{B^*} V \qquad \text{où} \qquad V = - \frac{J_A + J_{B^*}}{n_S}$$

$$= -D_{B^*} \frac{\partial n_{B^*}}{\partial x} + \frac{eE}{T} \left[Z^*_B L_{B^*B^*} + Z^*_A L_{AB^*} - \frac{n_{B^*}}{n_S} \left(Z^*_A (L_{AA} + L_{AB^*}) + Z^*_B (L_{AB^*} + L_{B^*B^*}) \right) \right]$$

$$= - D_{B^*} \frac{\partial n_{B^*}}{\partial x} + \frac{eE}{T} \frac{n_A \, n_{B^*}}{n_S} \left[Z^*_B \underbrace{\left(\frac{L_{B^*B^*}}{n_{B^*}} - \frac{L_{AB^*}}{n_A} \right)}_{\frac{D_{B^*}}{k}} + Z^*_A \underbrace{\left(\frac{L_{AB^*}}{n_A} - \frac{L_{B^*B^*}}{n_{B^*}} \right)}_{\frac{-D_{B^*}}{k}} \right]$$

$$J^o_{B^*} = -D_{B^*} \frac{\partial n_{B^*}}{\partial x} + \frac{n_A \, n_{B^*}}{n_S} \frac{eE}{kT} D^*_B \, (Z^*_B - Z^*_A) \qquad (D.2)$$

Doan [11] avait trouvé une relation à première vue très différente

$$J^o_{B^*} = - D_{B^*} \frac{\partial n_{B^*}}{\partial x} + n_{B^*} \frac{eE}{kT} \left(Z^{**}_B D_{B^*} - Z^{**}_A D_{A^*} \right) \qquad (D.3)$$

où $\quad Z^{**}_A = \dfrac{Z^*_A}{f_o} \qquad Z^{**}_B = Z^*_B + \dfrac{L_{AB^*}}{L_{B^*B^*}} Z^*_A$

En introduisant dans (D.3) les relations $L_{B^*B^*} = \dfrac{n_{B^*} D_{B^*}}{k}$ et $L_{AA} = \dfrac{n_A D_{A^*}}{k f_o}$,

on retrouve (D.2).

ANNEXE E

RESOLUTION NUMERIQUE DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE

$$\nabla^2 V = K(E_F + V)^{3/2} - K E_F^{3/2} \text{ dans l'argent}$$

Conditions aux limites : V est coulombien au voisinage de l'impureté (ou de chacune des deux impuretés)

V est nul à l'infini

K est une constante : 1,2 u.a.

E_F l'énergie de Fermi : 0,1971 u.a.

I - CAS A SYMETRIE SPHERIQUE

Soit Z est la valence relative du soluté par rapport au solvant.
On pose : $V = Z\,\Phi/r$. L'équation devient :

$$\Phi'' = \frac{Kr}{Z}\left(E_F + \frac{Z\Phi}{r}\right)^{3/2} - \frac{K E_F^{3/2} r}{Z}$$

avec $\Phi(0) = 1 \quad \Phi(\infty) = 0$

Il est facile de montrer que la solution asymptotique pour Φ est de la forme βe^{-qr} avec $q^2 = \frac{3}{2} K E_F^{1/2}$ et β une constante.

La méthode d'intégration consiste à calculer, sur un maillage suffisamment serré, la solution dans un domaine D (en pratique $(0 < r < 9)$) et à raccorder la solution trouvée à la forme asymptotique pour r = 9. Dans le domaine D, l'intégration par la méthode Runge-Kutta ou par la méthode des différences finies donnent le même résultat à mieux de 0,01 % près.

Nous avons préféré utiliser une troisième méthode, directement transposable au cas de la symétrie cylindrique, et résolvant l'équation dans un domaine de taille finie.

L'équation est pseudolinéarisée sous la forme :

$$\nabla^2 V = K(E_F + V)\,G - KE_F^{3/2} \qquad \text{où} \qquad G = \sqrt{E_F + V}$$

La discrétisation remplace cette équation par un système linéaire n équations à n inconnues, chaque équation reliant les valeurs du potentiel aux points n-1, n, n+1. Le potentiel est posé nul à partir de r = 9 u.a.

Une première solution approchée V_o de V est injectée dans G. Le système linéaire ainsi obtenu est résolu une première fois par une méthode itérative de relaxation [22]. La solution V_1 obtenue est injectée dans G et permet le calcul de V_2... etc. Le calcul est arrêté lorsque V_{n+1} diffère de V_n de moins de 0,01 %. La méthode est rapide, une dizaine d'itérations donnant une solution stable. La forme particulière de la matrice des coefficients (matrice bande tridiagonale) permet une résolution exacte du système linéaire sans inversion de matrice.

Le résultat trouvé dépend du pas Δr en "r" choisi pour le maillage : en effet, plus Δr est grand et plus la formule des différences finies s'écarte de la valeur exacte des dérivées correspondante. Nous avons constaté qu'un pas Δr = 0,25 u.a. donne une solution qui s'écarte de moins de 1 % de la solution obtenue par la méthode de Runge Kutta avec un pas Δr = 0,01 u.a., dans la région $1<r<8,5$. Cette étendue suffit largement pour tous les calculs de chaleur d'activation de la méthode de Le Claire. On vérifie, enfin que la solution coïncide bien avec la solution trouvée par Alfred et March [23].

La fonction est représentée sur la figure E.1 pour des valeurs de Z comprises entre 1 et 4.

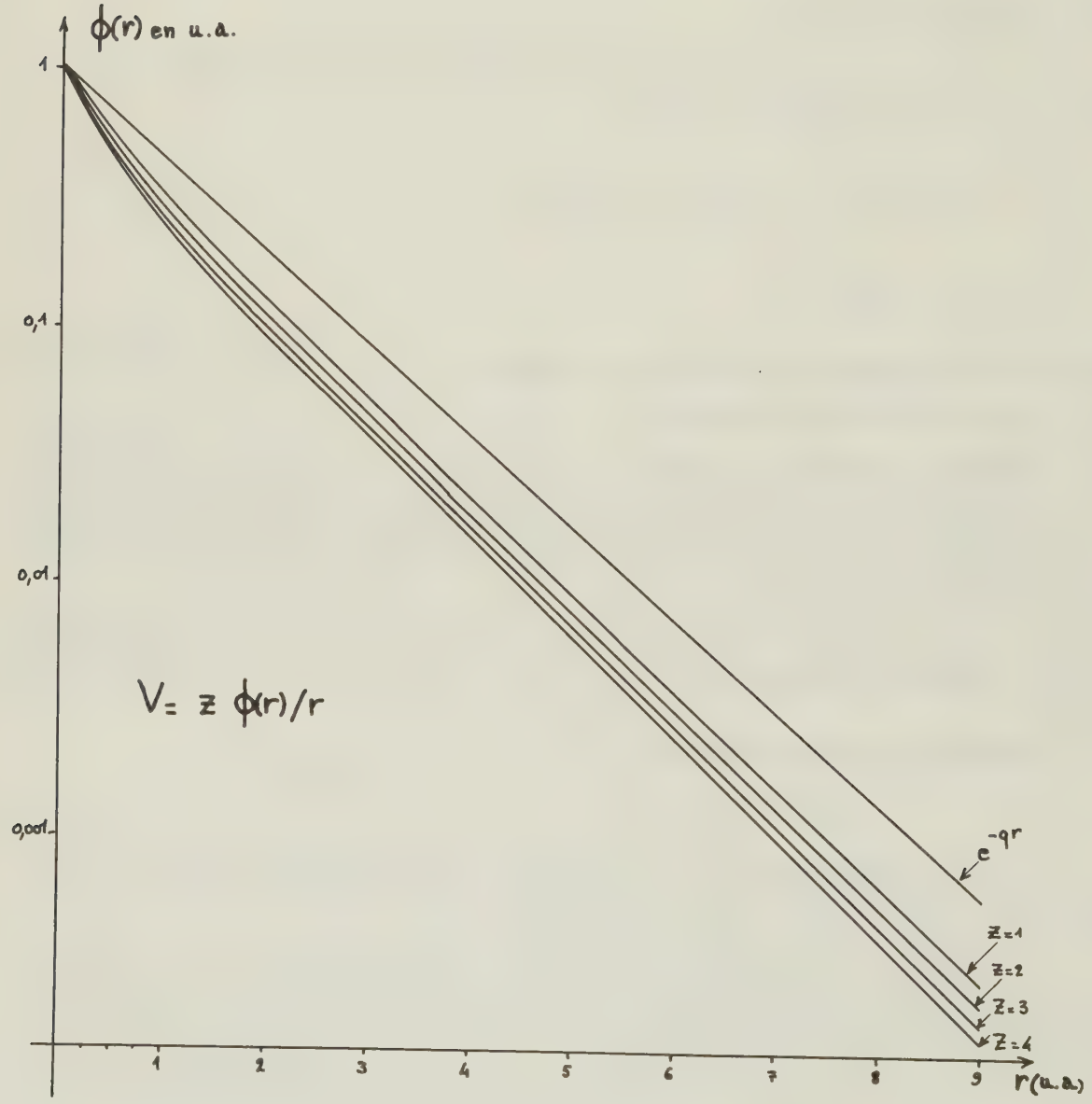


Figure E.1 - Valeurs de la fonction $\phi(r)$ dans l'argent (q = 0,899 u.a.$^{-1}$)

II - CAS A SYMETRIE CYLINDRIQUE

L'équation en V est transformée par :

$$V = \frac{Z\,\Phi\,(r_1, r_2)}{r_1\ r_2}$$

r_1 et r_2 étant les distances du point courant aux deux atomes de soluté distants de 2 d.

Les conditions aux limites deviennent :

$\Phi = 2d$ lorsque r_1 ou r_2 est nul
$\Phi = 0$ lorsque r_1 ou $r_2 > 9$

La méthode itérative décrite plus haut s'applique intégralement. Grâce à la symétrie de Φ, l'équation est résolue dans le quart de plan (Or, Oz). Le maillage carré choisi a le même pas que dans le cas à symétrie sphérique : il comporte entre 1 200 et 1 500 points suivant la distance 2d des deux atomes de soluté.

L'équation différentielle écrite en chaque point du maillage, après remplacement des dérivées par des formules aux différences finies, donne une relation linéaire liant la valeur de Φ au point considéré aux valeurs de Φ sur les quatre points adjacents.

La résolution numérique permet de calculer en tout point :

- le potentiel V créé par le doublet
- la somme des potentiels $V_1 + V_2$ créés par les deux impuretés supposées isolées
- le rapport $R = V/(V_1+V_2)$

Les figures E.2, E.3, montrent les courbes équi R représentées dans le quart de plan (Or, Oz). La première impureté est numérotée 1, la deuxième est symétrique de 1 par rapport à l'axe Or. Les croix indiquent les positions des plus proches voisins de l'impureté.

Le calcul a été fait pour des distances 2d respectivement égales à a $\frac{\sqrt{3}}{2}$, a, a $\sqrt{2}$, a $\sqrt{3}$, 2 a. (a est la distance entre proches voisins). Au-delà de 2 a, les deux atomes de soluté n'interfèrent pratiquement plus. Nous avons constaté qu'en un point donné du plan (Or, Oz) et pour une distance 2d fixée, R décroît très faiblement en fonction de Z (moins de 1 % lorsqu'on passe de Z à Z+1).

Les valeurs du potentiel V en tout point du maillage permet le calcul des chaleurs d'activation ΔH^{α}_{ij}. Pour chaque saut, il faut évaluer l'ordonnée et la distance à l'axe Oz :

- les deux demi-lacunes à 11/16 a de la position de col → H_C
- de la lacune en position stable → H_S

d'où : $\Delta H^{\alpha}_{ij} = H_C - H_S$

Dans certains cas, un saut appelé W_{ij} peut revêtir plusieurs formes géométriques correspondant à des chaleurs d'activation différentes. La fréquence de saut moyenne sera prise comme moyenne arithmétique des fréquences de saut dans les différentes situations.

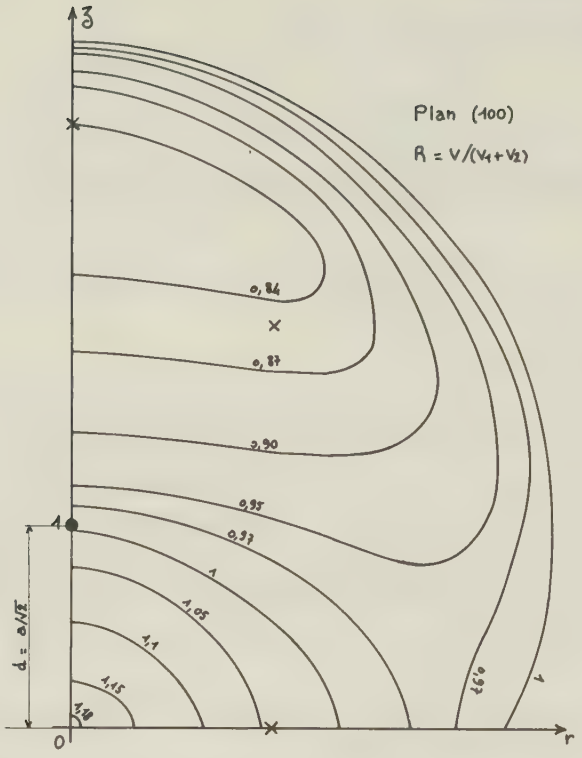


Figure E.2 - Courbes "équi R" (Atomes de soluté 2ème voisins)

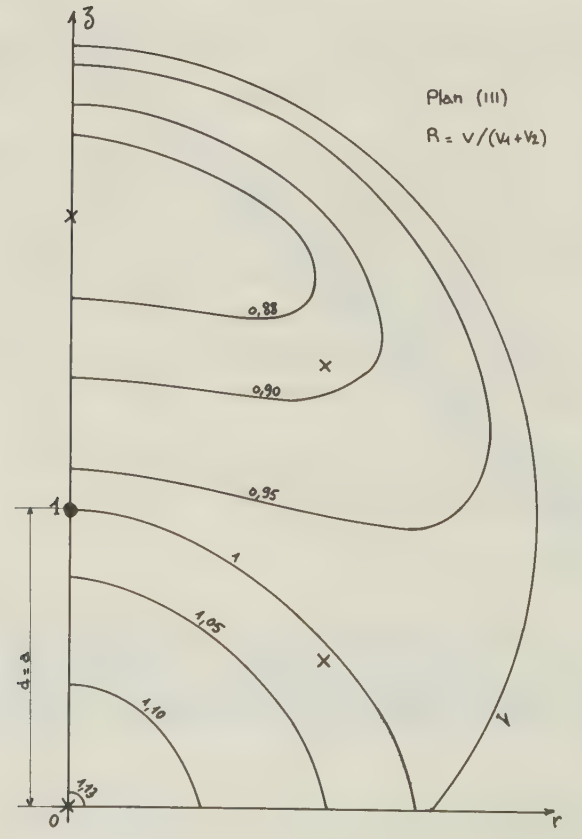


Figure E.3 - Courbes "équi R" (Atomes de soluté 4ème voisins)

Tableau E.I - Chaleurs d'activation en kcal/mole des sauts W_i et W_{ij}

Z = 1	$\Delta H_1 = 0,29$	$\Delta H_3 = 0,11$	$\Delta H_4 = -0,53$	$\Delta g = -0,64$	$\Delta E = 0,64$
Ag T = 1 000 K	$\Delta H_1^1 = 0,25$	$\Delta H_{11}^1 = 0,48$	$\Delta H_1^2 = 0,25$	$\Delta H_{11}^2 = 0,58$	
	$\Delta H_3^1 = 0,08$	$\Delta H_{13}^1 = 0,56$	$\Delta H_3^2 = 0,09$	$\Delta H_{13}^2 = 0,45$	
	$\Delta H_4^1 = -0,52$	$\Delta H_{14}^1 = -0,16$	$\Delta H_4^2 = -0,52$	$\Delta H_{14}^2 = -0,37$	
	$\Delta g_1^1 = -0,58$	$\Delta H_{33}^1 = 0,13$	$\Delta g_1^2 = -0,60$	$\Delta H_{33}^2 = 0,06$	
	$\Delta g_{11}^1 = -1,28$	$\Delta H_{34}^1 = 0,08$	$\Delta g_{11}^2 = -1,40$		
		$\Delta H_{44}^1 = -1,18$		$\Delta H_{44}^2 = -1,36$	
	$\Delta H_1^3 = 0,26$	$\Delta H_{11}^3 = 0,60$	$\Delta H_1^4 = 0,26$	$\Delta H_{44}^4 = -0,70$	
	$\Delta H_3^3 = 0,09$	$\Delta H_{13}^3 = 0,32$	$\Delta H_3^4 = 0,09$	$\Delta H_{13}^4 = 0,52$	
	$\Delta H_4^3 = -0,58$	$\Delta H_{14}^3 = -0,52$	$\Delta H_4^4 = -0,58$	$\Delta H_{14}^4 = -0,36$	
	$\Delta g_1^3 = -0,64$	$\Delta H_{33}^3 = 0,33$	$\Delta g_1^4 = -0,64$	$\Delta H_{33}^4 = 0,82$	
	$\Delta g_{11}^3 = -1,46$	$\Delta H_{34}^3 = 0,10$	$\Delta g_{11}^4 = -1,50$	$\Delta H_{34}^4 = -0,40$	
		$\Delta H_{44}^3 = -1,17$	$\Delta H_{34}^5 = -0,64$	$\Delta H_{34}^6 = -0,50$	
			$\Delta H_{34}^7 = -0,90$	$\Delta H_{34}^9 = -1,30$	

Tableau E.II - Chaleurs d'activation en kcal/mole des sauts W_i et W_{ij}

Z = 2	$\Delta H_1 = 0,50$	$\Delta H_3 = 0,17$	$\Delta H_4 = -0,93$	$\Delta g = -1,1$	$\Delta E = 2,2$
Ag T = 1 000 K	$\Delta H_1^1 = 0,42$	$\Delta H_{11}^1 = 0,82$	$\Delta H_1^2 = 0,42$	$\Delta H_{11}^2 = 1$	
	$\Delta H_3^1 = 0,13$	$\Delta H_{13}^1 = 0,95$	$\Delta H_3^2 = -0,15$	$\Delta H_{13}^2 = 0,77$	
	$\Delta H_4^1 = -0,89$	$\Delta H_{14}^1 = -0,24$	$\Delta H_4^2 = -0,90$	$\Delta H_{14}^2 = -0,62$	
	$\Delta g_1^1 = -1$	$\Delta H_{33}^1 = 0,22$	$\Delta g_1^2 = -1,04$	$\Delta H_{33}^2 = 0,10$	
	$\Delta g_{11}^1 = -2,18$	$\Delta H_{34}^1 = 0,13$	$\Delta g_{11}^2 = -2,40$		
		$\Delta H_{44}^1 = -2,02$		$\Delta H_{44}^2 = -2,34$	
	$\Delta H_1^3 = 0,44$	$\Delta H_{11}^3 = 1,02$	$\Delta H_1^4 = 0,44$	$\Delta H_{44}^4 = -1,20$	
	$\Delta H_3^3 = 0,15$	$\Delta H_{13}^3 = 0,55$	$\Delta H_3^4 = 0,15$	$\Delta H_{13}^4 = 0,88$	
	$\Delta H_4^3 = -1$	$\Delta H_{14}^3 = -0,89$	$\Delta H_4^4 = -1$	$\Delta H_{14}^4 = -0,60$	
	$\Delta g_1^3 = -1,09$	$\Delta H_{33}^3 = 0,58$	$\Delta g_1^4 = -1,1$	$\Delta H_{33}^4 = 1,40$	
	$\Delta g_{11}^3 = -2,5$	$\Delta H_{34}^3 = 0,17$	$\Delta g_{11}^4 = -2,54$	$\Delta H_{34}^4 = -0,68$	
		$\Delta H_{44}^3 = -2,02$	$\Delta H_{34}^5 = -1,09$	$\Delta H_{34}^6 = -0,90$	
			$\Delta H_{34}^7 = -1,54$	$\Delta H_{34}^9 = -2,2$	

Tableau E.III - Chaleurs d'activation en kcal/mole des sauts W_i et W_{ij}

Z = 3	$\Delta H_1 = 0,67$	$\Delta H_3 = 0,23$	$\Delta H_4 = -1,27$	$\Delta g = -1,50$	$\Delta E = 4,50$
Ag T = 1 000 K	$\Delta H_1^1 = 0,56$ $\Delta H_3^1 = 0,18$ $\Delta H_4^1 = -1,16$ $\Delta g_1^1 = -1,30$ $\Delta g_{11}^1 = -2,90$	$\Delta H_{11}^1 = 1,07$ $\Delta H_{13}^1 = 1,25$ $\Delta H_{14}^1 = -0,36$ $\Delta H_{33}^1 = 0,29$ $\Delta H_{34}^1 = 0,18$ $\Delta H_{44}^1 = -2,64$	$\Delta H_1^2 = 0,56$ $\Delta H_3^2 = 0,20$ $\Delta H_4^2 = -1,16$ $\Delta g_1^2 = -1,34$ $\Delta g_{11}^2 = -3,14$	$\Delta H_{11}^2 = 1,3$ $\Delta H_{13}^2 = 1,01$ $\Delta H_{14}^2 = -0,82$ $\Delta H_{33}^2 = 0,13$ $\Delta H_{44}^2 = -3$	
	$\Delta H_1^3 = 0,58$ $\Delta H_3^3 = 0,20$ $\Delta H_4^3 = -1,30$ $\Delta g_1^3 = -1,45$ $\Delta g_{11}^3 = -3,27$	$\Delta H_{11}^3 = 1,34$ $\Delta H_{13}^3 = 0,72$ $\Delta H_{14}^3 = -1,16$ $\Delta H_{33}^3 = 0,75$ $\Delta H_{34}^3 = 0,22$ $\Delta H_{44}^3 = -2,60$	$\Delta H_1^4 = 0,58$ $\Delta H_3^4 = 0,20$ $\Delta H_4^4 = -1,30$ $\Delta g_1^4 = -1,45$ $\Delta g_{11}^4 = -3,30$ $\Delta H_{34}^5 = -1,43$ $\Delta H_{34}^7 = -2,02$	$\Delta H_{44}^4 = -1,57$ $\Delta H_{13}^4 = 1,16$ $\Delta H_{14}^4 = -0,78$ $\Delta H_{33}^4 = 1,83$ $\Delta H_{34}^4 = -0,90$ $\Delta H_{34}^6 = -1,12$ $\Delta H_{34}^9 = -2,90$	

Tableau E.IV - Chaleurs d'activation en kcal/mole des sauts W_i et W_{ij}

Z = 4	$\Delta H_1 = 0,85$	$\Delta H_3 = 0,29$	$\Delta H_4 = -1,50$	$\Delta g = -1,80$	$\Delta E = 7,2$
Ag T = 1 000 K	$\Delta H_1^1 = 0,70$ $\Delta H_3^1 = 0,22$ $\Delta H_4^1 = -1,44$ $\Delta g_1^1 = -1,62$ $\Delta g_{11}^1 = -3,56$	$\Delta H_{11}^1 = 1,33$ $\Delta H_{13}^1 = 1,56$ $\Delta H_{14}^1 = -0,44$ $\Delta H_{33}^1 = 0,36$ $\Delta H_{34}^1 = 0,22$ $\Delta H_{44}^1 = -3,28$	$\Delta H_1^2 = 0,70$ $\Delta H_3^2 = 0,25$ $\Delta H_4^2 = -1,44$ $\Delta g_1^2 = -1,66$ $\Delta g_{11}^2 = -3,90$	$\Delta H_{11}^2 = 1,60$ $\Delta H_{13}^2 = 1,26$ $\Delta H_{14}^2 = -1,04$ $\Delta H_{33}^2 = 0,17$ Δ $\Delta H_{44}^2 = -3,72$	
	$\Delta H_1^3 = 0,72$ $\Delta H_3^3 = 0,25$ $\Delta H_4^3 = -1,50$ $\Delta g_1^3 = -1,78$ $\Delta g_{11}^3 = -4,17$	$\Delta H_{11}^3 = 1,67$ $\Delta H_{13}^3 = 0,90$ $\Delta H_{14}^3 = 1,45$ $\Delta H_{33}^3 = 0,92$ $\Delta H_{34}^3 = 0,28$ $\Delta H_{34}^3 = -3,28$	$\Delta H_1^4 = 0,72$ $\Delta H_3^4 = 0,25$ $\Delta H_4^4 = -1,50$ $\Delta g_1^4 = -1,78$ $\Delta g_{11}^4 = -4,17$ $\Delta H_{34}^5 = -1,75$ $\Delta H_{34}^7 = -2,48$	$\Delta H_{11}^4 = -1,95$ $\Delta H_{13}^4 = 1,45$ $\Delta H_{14}^4 = -1,02$ $\Delta H_{33}^4 = 2,28$ $\Delta H_{34}^4 = -1,10$ $\Delta H_{34}^6 = -1,36$ $\Delta H_{34}^9 = -3,56$	

Tableau E.V - Chaleurs d'activation en kcal/mole des sauts W_2 et W_{2i}

Ag T = 1 000 K	Z = 1	$\Delta H_2 = -3,8$ $\Delta H_{12}^1 = -1,9$ $\Delta E = 0,64$	$\Delta H_{23}^2 = -3,4$ $\Delta H_{23}^3 = -3,54$ $\Delta H_{23}^4 = -3,94$	$\Delta H_{24}^2 = -4,96$ $\Delta H_{24}^3 = -5,04$ $\Delta H_{24}^4 = -5,40$
	Z = 2	$\Delta H_2 = -6,6$ $\Delta H_{12}^1 = -2,62$ $\Delta E = 2,2$	$\Delta H_{23}^2 = -5,88$ $\Delta H_{23}^3 = -6,18$ $\Delta H_{23}^4 = -6,60$	$\Delta H_{24}^2 = -9,4$ $\Delta H_{24}^3 = -9,8$ $\Delta H_{24}^4 = -10$
	Z = 3	$\Delta H_2 = -8,9$ $\Delta H_{12}^1 = -1,8$ $\Delta E = 4,5$	$\Delta H_{23}^2 = -8,3$ $\Delta H_{23}^3 = -8,4$ $\Delta H_{23}^4 = -9,2$	$\Delta H_{24}^2 = -14,6$ $\Delta H_{24}^3 = -14,8$ $\Delta H_{24}^4 = -15,7$
	Z = 4	$\Delta H_2 = -10,8$ $\Delta H_{12}^1 = +0,14$ $\Delta E = 7,2$	$\Delta H_{23}^2 = -9,7$ $\Delta H_{23}^3 = -10,2$ $\Delta H_{23}^4 = -11,2$	$\Delta H_{24}^2 = -19,1$ $\Delta H_{24}^3 = -19,7$ $\Delta H_{24}^4 = -20,8$

Les sauts W_{34}^5, W_{34}^6, W_{34}^7, W_{34}^9 sont calculés dans l'hypothèse d'additivité des potentiels perturbateurs. Les chaleurs d'activation sont rassemblées dans les tableaux E.I, E.II, E.III, E.IV, E.V.

ANNEXE F

CALCUL DES CONCENTRATIONS D'ATOMES ENTOURES DANS LE MODELE QUASICHIMIQUE

Il s'agit de calculer le facteur g(E) égal au nombre des configurations du système admettant la même énergie E.

On pose :

$$g(E) = h\,(N_A, N_B, N_L).u$$

où :

. u est le nombre de façon de placer les atomes entourés sur les $N_A+N_B+N_L$ sites du réseau.

$$u = \frac{(N_A + N_B + N_L)\ !}{\Pi\left[(N_A+N_B+N_L)m_{j\ell}!\right]^{C_{12}^{\ell} C_{12-\ell}^{j}} \Pi\left[(N_A+N_B+N_L)p_{i\ell'}!\right]^{C_{12}^{\ell'} C_{12-\ell'}^{i}} \Pi\left[(N_A+N_B+N_L)q_{mn}!\right]^{C_{12}^{m} C_{12-m}^{n}}}$$

$\ell = 0,12$ $\quad j = 0,12-\ell$ $\quad \ell' = 0,12$ $\quad i = 0,12-\ell'$ $\quad m = 0,12$ $\quad n = 0,12-m$

. h un facteur normalisant ne dépendant que de N_A N_B et N_L et déterminé par la condition :

$$\sum_{(m_{j\ell}, p_{i\ell}, q_{mn})} g = (N_A + N_B + N_L)\ !\ /N_A\ !\ N_B\ !\ N_L\ !$$

La méthode de maximisation consiste à remplacer cette somme par son terme le plus grand. On cherche donc le maximum de Log g calculé par l'approximation de Stirling. La maximisation doit tenir compte des relations auxquelles les $m_{j\ell}, p_{i\ell'}, q_{mn}$ sont soumis : si les trois premiers bilans sont facilement pris en compte, les deux derniers introduisent deux multiplicateurs de Lagrange λ_1^* et λ_2^*.

Les équations donnant les $m^*_{j\ell}$ $p^*_{i\ell'}$ q^*_{mn} qui rendent u maximal deviennent alors :

$$\frac{\partial \text{Log } g}{\partial m^*_{j\ell}} + \lambda_1^* \frac{\partial \ell_A}{\partial m^*_{j\ell}} + \lambda_2^* \frac{\partial \ell_B}{\partial m^*_{j\ell}} = \text{Log } m^*_{oo} - \text{Log } m^*_{j\ell} - \lambda_1^*(j+\ell) + \lambda_2^* j = 0$$

$$\frac{\partial \text{Log } g}{\partial p^*_{i\ell'}} + \lambda_1^* \frac{\partial \ell_A}{\partial p^*_{i\ell'}} + \lambda_2^* \frac{\partial \ell_B}{\partial p^*_{i\ell'}} = \text{Log } p^*_{oo} - \text{Log } p^*_{i\ell'}, -\lambda_2^* (i+\ell') + \lambda_1^* i = 0$$

$$\frac{\partial \text{Log } g}{\partial q^*_{mn}} + \lambda_1^* \frac{\partial \ell_A}{\partial q^*_{mn}} + \lambda_2^* \frac{\partial \ell_B}{\partial q^*_{mn}} = \text{Log } q^*_{oo} - \text{Log } q^*_{mn} + \lambda_1^* m + \lambda_2^* n = 0$$

Ces valeurs introduites dans les cinq bilans donnent : m^*_{oo}, p^*_{oo}, q^*_{oo}, λ_1^*, λ_2^*.

$$m^*_{oo} = C_A(e^{\lambda^*_1})^{12} \;/\; (1+e^{\lambda^*_1}+e^{\lambda^*_2})^{12}$$

$$p^*_{oo} = C_B(e^{\lambda^*_2})^{12} \;/\; (1+e^{\lambda^*_1}+e^{\lambda^*_2})^{12}$$

$$q^*_{oo} = C_L/(1+e^{\lambda^*_1}+e^{\lambda^*_2})^{12}$$

$$\left.\begin{aligned} C_A + C_A\, e^{\lambda^*_2} &= C_B\, e^{\lambda^*_1} + C_L\, e^{\lambda^*_1} \\ C_B + C_B\, e^{\lambda^*_1} &= C_A\, e^{\lambda^*_2} + C_L\, e^{\lambda^*_2} \end{aligned}\right\} \rightarrow \begin{aligned} e^{\lambda^*_1} &= C_A / C_L \\ e^{\lambda^*_2} &= C_B / C_L \end{aligned}$$

On en tire :

$$m^*_{j\ell} = C_A\, C_A^{12-j-\ell}\, C_B^{\,j}\, C_L^{\,\ell}$$

$$p^*_{i\ell'} = C_B\, C_B^{12-i-\ell'}\, C_A^{\,i}\, C_L^{\,\ell'}$$

$$q^*_{mn} = C_L\, C_A^{\,m}\, C_B^{\,n}\, C_L^{12m-n}$$

Ceci est un résultat classique de la méthode quasichimique : les $m^*_{j\ell}$, $p^*_{i\ell'}$, q^*_{mn} donnant le maximun de g correspondent toujours à une distribution aléatoire des constituants sur les noeuds du réseau.

Ceci détermine donc le facteur normalisant h

$$h(N_A,N_B,N_L) = \frac{(N_A+N_B+N_L)!}{N_A!N_B!N_L!}\;\frac{1}{u^*(m^*_{j\ell},\; p^*_{i\ell'},\; q^*_{mn})}$$

L'évaluation de la fonction de partition Ω est obtenue par une nouvelle maximisation :

$$\Omega = \Sigma\, g(E)\; e^{-E/kT}$$

On cherche encore à remplacer Ω par son terme maximal.

Les équations de maximisation deviennent :

$$\frac{\partial \text{Log } g}{\partial \overline{m_{j\ell}}} - \frac{1}{kT}\;\frac{\partial E}{\partial \overline{m_{j\ell}}} + \lambda_1\,\frac{\partial \ell_A}{\partial \overline{m_{j\ell}}} + \lambda_2\,\frac{\partial \ell_B}{\partial \overline{m_{j\ell}}} =$$

$$\text{Log } \overline{m_{oo}} - \text{Log } \overline{m_{j\ell}} - \frac{j(E_{AB}-E_{AA}) - \ell E_{AA}}{2\;kT} - \lambda_1(j+\ell) + \lambda_2 j = 0$$

de même :

$$\text{Log } \overline{p_{oo}} - \text{Log } \overline{p_{i\ell'}} - \frac{i(E_{AB}-E_{BB}) - \ell' E_{AA}}{2\;kT} - \lambda_2(i+\ell') + \lambda_1 i = 0$$

$$\text{Log } \overline{q_{oo}} - \text{Log } \overline{q_{mn}} + \lambda_1 m + \lambda_2 n = 0$$

Ces relations réinjectées dans les bilans 1, 2,3 donnent $\overline{m_{oo}}$, $\overline{p_{oo}}$, $\overline{q_{oo}}$. En posant :

$$\alpha = \exp \frac{E_{AA}}{2\ kT} \qquad \beta = \exp \frac{E_{BB}}{2\ kT} \qquad \lambda = \exp \frac{E_{AB}}{2\ kT}$$

$$\overline{q_{oo}} = C_L/(1 + e^{\lambda_1} + e^{\lambda_2})^{12}$$

$$\overline{m_{oo}} = C_A (e^{\lambda_1})^{12}/(e^{\lambda_1} + \alpha + e^{\lambda_2}\ \beta/\lambda)^{12}$$

$$\overline{p_{oo}} = C_B (e^{\lambda_2})^{12}/(e^{\lambda_2} + \beta + e^{\lambda_2}\ \beta/\lambda)^{12}$$

L'injection de ces résultats dans les bilans 4 et 5 donne deux équations à deux inconnues e^{λ_1} et e^{λ_2}

$$\frac{C_A}{\frac{e^{\lambda_1}}{\alpha} + 1 + \frac{e^{\lambda_2}}{\lambda}} = C_L \frac{e^{\lambda_1}}{1 + e^{\lambda_1} + e^{\lambda_2}}$$

$$\frac{C_B}{\frac{e^{\lambda_2}}{\beta} + 1 + \frac{e^{\lambda_1}}{\lambda}} = C_L \frac{e^{\lambda_2}}{1 + e^{\lambda_1} + e^{\lambda_2}}$$

Ces deux équations ne sont pas solubles analytiquement.

Nous avons cependant remarqué dans la première maximisation que : e^{λ_1} et e^{λ_2} étaient très grands devant 1. On supposera ici encore que c'est vrai, ce qui revient à négliger C_L devant C_A ou C_B. En posant :

$$e^{\lambda_1} = X_1/C_L$$

$$e^{\lambda_2} = X_2/C_L$$

$$X_1/X_2 = \rho$$

On obtient enfin :

$$X_1 = \frac{\rho C_A}{\frac{\rho}{\alpha} + \frac{1}{\lambda}} + \frac{\rho C_B}{\frac{\rho}{\lambda} + \frac{1}{\beta}}$$

$$X_2 = \frac{C_A}{\frac{\rho}{\alpha} + \frac{1}{\lambda}} + \frac{C_B}{\frac{\rho}{\lambda} + \frac{1}{\beta}}$$

$$\rho = \frac{(C_A - C_B)\ \alpha\ \beta + \sqrt{(C_B - C_A)^2\ \alpha^2\ \beta^2 + 4\ C_A C_B\ \alpha\ \beta\ \lambda^2}}{2\ \lambda\ \beta\ C_B}$$

Lorsque : $C_A = 0$ $\quad X_1 = 0$ $\quad X_2 = \beta$

$C_B = 0$ $\quad X_1 = \alpha$ $\quad X_2 = 0$

En reportant ces résultats dans les expressions de $\overline{m_{j\ell}}$, $\overline{p_{i\ell}}$, $\overline{q_{mn}}$ nous obtenons

enfin :

$$\overline{m_{j\ell}} = C_A \frac{(\alpha\ \lambda\ C_L)^{\ell}\ (\lambda\ X_1)^{12-j-\ell}\ (\alpha\ X_2)^{j}}{(\lambda\ X_1 + \alpha X_2)^{12}}$$

$$\overline{p_{i\ell'}} = C_B \frac{(\beta\ \lambda\ C_L)^{\ell'}\ (\lambda\ X_2)^{12-i-\ell'}\ (\beta\ X_1)^{i}}{(\lambda\ X_2 + \beta X_1)^{12}}$$

$$\overline{q_{mn}} = C_L \frac{(C_L)^{12-m-n}\ X_1^{m}\ X_2^{n}}{(X_1+X_2)^{12}}$$

Dans ces expressions nous avons continué à négliger 1 devant $e^{\lambda 1}$ et $e^{\lambda 2}$. C'est celles que nous utiliserons pour le calcul des chaleurs d'activation.

L'expression de la fonction de partition de l'alliage sera alors :

$$\Omega = g\ (\overline{m_{j\ell}},\ \overline{p_{i\ell'}},\ \overline{q_{mn}})\ e^{-E(\overline{m_{j\ell}},\overline{p_{i\ell'}},\ \overline{q_{mn}})/kT}$$

ANNEXE G

CALCUL DE LA CONCENTRATION DE LACUNES DANS LE MODELE QUASICHIMIQUE

Dans l'annexe F nous avons montré que la fonction de partition de l'alliage pouvait s'écrire sous la forme :

$$\Omega = g\, e^{-E(\overline{m_{j\ell}}, \overline{p_{i\ell'}}, \overline{q_{mn}})/kT}$$

avec :

$$g = \frac{(N_A+N_B+N_L)!}{N_A!N_B!N_L!} \; \frac{\bar{u}(\overline{m_{j\ell}}, \overline{p_{i\ell'}}, \overline{q_{mn}}, N_A, N_B, N_L)}{u^*(m^*_{j\ell}, p^*_{i\ell'}, q^*_{mn}, N_A, N_B, N_L)}$$

Nous écrivons qu'à l'équilibre, le nombre N_L de lacunes qui s'établit est tel que l'enthalpie libre $G = -kT \text{ Log } \Omega$ est minimal.

$$\frac{dG}{dN_L} = -kT \frac{d\text{Log } g}{dN_L} + \frac{dE}{dNL} = 0$$

$$\frac{d\text{Log } g}{dN_L} - \frac{1}{kT}\frac{dE}{dN_L} = \sum_{j,\ell}\left(\frac{\partial \text{Log } \bar{u}}{\partial \overline{m}_{j\ell}} - \frac{1}{kT}\frac{\partial E}{\partial \overline{m}_{j\ell}}\right)\frac{d\overline{m_{j\ell}}}{dN_L} + \sum_{i,\ell'}\left(\frac{\partial \text{Log } u}{\partial p_{i\ell'}} - \frac{1}{kT}\frac{\partial E}{\partial p_{i\ell'}}\right)\frac{d\overline{p_{i\ell'}}}{dN_L}$$

$$+ \sum_{m,n}\frac{\partial \text{Log } \bar{u}}{\partial \bar{q}_{mn}}\frac{d\bar{q}_{mn}}{dN_L} - \sum_{j,\ell}\frac{\partial \text{Log } u^*}{\partial m^*_{j\ell}}\frac{dm^*_{j\ell}}{dN_L} - \sum_{i,\ell'}\frac{\partial \text{Log } u^*}{\partial p^*_{i\ell'}}\frac{dp^*_{i\ell'}}{dN_L}$$

$$- \sum_{m,n}\frac{\partial \text{Log } u^*}{\partial q^*_{mn}}\frac{dq^*_{mn}}{dN_L} - \text{Log } C_L - \frac{\partial \text{Log } u^*}{\partial N_L} + \frac{\partial \text{Log } \bar{u}}{\partial N_L} - \frac{1}{kT}\frac{\partial E}{\partial N_L} = 0$$

Le calcul de l'annexe F a établi les égalités :

$$\frac{\partial \text{Log } \bar{u}}{\partial \overline{m}_{j\ell}} - \frac{1}{kT}\frac{\partial E}{\partial \overline{m}_{j\ell}} - \frac{\partial \text{Log } u^*}{\partial m^*_{j\ell}} = \lambda_1(j+\ell) - \lambda_2 j - \lambda^*_1(j+\ell) + \lambda^*_2 j$$

$$\frac{\partial \text{Log } \bar{u}}{\partial \overline{p}_{i\ell'}} - \frac{1}{kT}\frac{\partial E}{\partial \overline{p_{i\ell'}}} = \frac{\partial \text{Log } u^*}{\partial p^*_{i\ell'}} = \lambda_2\,(i+\ell') - \lambda_1 i - \lambda^*_2(i+\ell') + \lambda^*_1 i$$

$$\frac{\partial \text{Log } \bar{u}}{\partial \bar{q}_{mn}} - \frac{1}{kT}\frac{\partial E}{\partial \overline{q_{mn}}} - \frac{\partial \text{Log } u^*}{\partial q^*_{mn}} = -\lambda_1 m - \lambda_2 n + \lambda^*_1 m + \lambda^*_2 n$$

En nous servant de toutes ces relations et en négligeant devant Log C_L tous les termes petits de la forme C_A Log C_A, C_B Log C_B ou C_L Log C_L nous obtenons enfin :

$$-E_F = k\,\frac{\partial \mathrm{Log}\ C_L}{\partial\ \frac{1}{T}} = \frac{6C_A E_{AA} + \frac{6C_A \alpha X_2}{\lambda X_1 + \alpha X_2}\,(E_{AB}-E_{AA}) + \frac{6C_B \beta X_1}{\lambda X_2 + \beta X_1}\,(E_{AB}-E_{BB}) + 6C_B\ E_{BB}}{\frac{C_A\ \alpha\ \lambda}{\lambda X_1 + \alpha X_2} + \frac{C_B\ \beta\ \lambda}{\lambda X_2 + \alpha X_1}}$$

Remarques :

Lorsque $C_B = 0$ nous avons vu (annexe F) que $X_1 = \alpha$, $X_2 = 0$. Nous retrouvons alors $E_F^L = -6\ E_{AA}$, ce qui est un résultat classique des calculs employant des énergies de paires (les énergies de paires sont évidemment négatives).

BIBLIOGRAPHIE

[1] LIDIARD A.B.
Phil. Mag. 5, p. 1171 (1960)

[2] HOWARD R.E., MANNING J.R.
Phys. Rev. 154, p. 561 (1967)

[3] HOWARD R.E.
Phys. Rev. 144, p. 650 (1966)

[4] DOAN N.V.
J. Phys. Chem. Solids 33, p. 2161 (1972)

[5] MANNING J.R.
Phys. Rev. 136, p. 1758 (1964)

[6] ROTHMAN S.J., PETERSON N.L.
Phys. Rev. 154, p. 552 (1967)

[7] PETERSON N.L., ROTHMAN S.J.
Phys. Rev. B 2, p. 1540 (1970)

[8] BOCQUET J.L.
Acta Met. 20, p. 1347 (1972)

[9] LE CLAIRE A.D.
Phil. Mag. 14, p. 1271 (1966)

[10] ADDA Y., PHILIBERT J.
"La diffusion dans les solides" Presses Universitaires de France (1966)

[11] DOAN N.V.
Thèse Orsay (1970)

[12] LIDIARD A.B.
Phil. Mag. 7, p. 1218 (1955)

HOWARD R.E., LIDIARD A.B.
Reports on Progress in Physics 27, p. 161 (1964)

HOWARD R.E., LIDIARD A.B.
J. Phys. Soc. Jap. 18, Supp. II, p. 197 (1963)

[13] HUNTINGTON H.B.
Trans. Met. Soc. AIME 245, p. 2571 (1969)

[14] MANNING J.R.
Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals
Van Nostrand, New-York (1968)

[15] ADDA Y., BREBEC G., DOAN N.V., GERL M., PHILIBERT J.
"Thermodynamics", IAEA Vienne (1966)

[16] MULLEN J.G.
Phys. Rev. 121, p. 1649 (1961)

[17] SCHOEN A.H.
Ph. D. University of Illinois (1958)

[18] ADDA Y., KIRIANENKO A.
J. Mat. Nucl. 2, p. 120 (1959)

[19] Handbook of Physics

[20] HOFFMAN G.L., GUY A.G.
J. Phys. Chem. Solids 33, p. 2167 (1972)

[21] LINDE J.O.
Ann. Phys. 15, p. 219 (1932)

[22] VARGA R.S.
"Matrix Iterative Analysis"
Englewood Cliffs (N.J.), Prentice Hall (1962)

[23] ALFRED L.C.R., MARCH N.H.
Phil. Mag. 2, p. 985 (1957)

[24] WARBURTON W.K.
J. Phys. Chem. Solids 34, p. 451 (1973)

[25] SANTORO C.J.
Phys. Rev., 179, p. 593 (1969)

[26] KIDSON G.V., KIRKALDY J.S.
Phil. Mag. 20, p. 1057 (1969)

[27] MILLER J.W.
Communication à la rencontre de Glasgow (21-24 sept. 1969)

[28] STARK J.P.
J. Appl. Phys. 43, 4404 (1972)

[29] HOFFMAN R.E.
Acta Met. 6, p. 95 (1958)

[30] HOFFMAN R.E., TURNBULL D., HART E.W.
Acta Met. 3, p. 417 (1955)

[31] SONDER E.
Phys. Rev. 100, p. 1662 (1955)

[32] CAROLI B.
Thèse de 3ème cycle, Orsay

[33] SYKES M.F., ESSAM J.W.
Phys. Rev. 133, p. A 310 (1964)

[34] LUPIS C.H.P., ELLIOTT J.F.
Acta Met. 15, p. 265 (1967)

[35] MATHIEU J.C.
Thèse de Doctorat, Grenoble (1967)

[36] GIRIFALCO L.A.
J. Phys. Chem. Solids 24, p. 323 (1964)

[37] SCHOIJET M.
J. Phys. Chem. Solids 30, p. 2571 (1969)

[38] RADELAAR S.
Ecole d'Eté de Julich (1968)

[39] KAO-SHU-JIN, TSIEN-CHIH-TSIANG
Acta Phys. Sinica 21, p. 622 (1965)

[40] MALLARD W.C., GARDNER A.B., BASS R.F., SLIFKIN L.M.
Phys. Rev. 129, p. 617 (1963)

[41] KURTZ A.D., AVERBACH B.L., COHEN M.
Acta Met. 3, p. 442 (1955)

[42] REYNOLDS J.E., AVERBACH B.L., COHEN M.
Acta Met. 5, p. 29 (1957)

[43] MONMA K., SUTO H., OIKAWA H.
J. Japan Inst. Metals 128, p. 188 (1964)

[44] HIRANO K.I., AGARWALA R.P., AVERBACH B.L., COHEN M.
J.A.P. 33, p. 3049 (1962)

[45] FILLON J.
Thèse de 3ème cycle, Orsay (1973)

[46] WHITE J.L., ORR R.L., HULTGREN R.
Acta Met. 5, p. 747 (1957)

[47] SEIGLE L.L., COHEN M., AVERBACH B.L.
Journal of Metals Trans. AIME 194, p. 1320 (1952)

[48] FLYNN P.A., AVERBACH B.L., COHEN M.,
Acta Met. 1, p. 664 (1953)

[49] ORIANI R.A., MURPHY W.K.
Acta Met. 8, p. 23 (1960)

[50] MUNSTER A., SAGEL K.
"Proceedings of the Symposium on Physical Chemistry of Metallic Solutions"
National Physical Laboratory, Teddington (1958)

[51] ROYEN E.W.V., BRANDSMA G., MULDER A.L., RADELAAR S.
Scripta Met. 7, p. 1125 (1973)

[52] MANNING J.R.
Zeit. Zur Naturforschung 26a, p. 69 (1970)

[53] BOCQUET J.L.
Rapport CEA (à paraître)

[54] ANTHONY T.R.,
J. Appl. Phys., 41, p. 3969 (1970)

[55] BOSVIEUX C., FRIEDEL J.
J. Phys. Chem. Solids 23, p. 123 (1962)

[56] LE CLAIRE A.D.
Phil. Mag. 7, p. 141 (1962)

[57] TOMPA K.
J. Phys. Chem. Solids 33, p. 163 (1972)

Manuscrit reçu le 5 février 1974

Vu et approuvé

Orsay, le 11 décembre 1973

Le Vice-Président du Centre d'Orsay :

M. STEINBERG.